



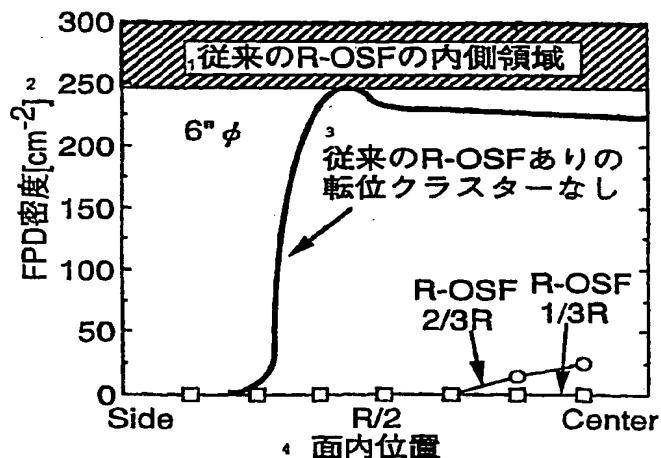
(51) 国際特許分類6 C30B 15/20, 29/06, H01L 21/322, 21/208		A1	(11) 国際公開番号 WO99/10570
			(43) 国際公開日 1999年3月4日(04.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03749		(22) 国際出願日 1998年8月25日(25.08.98)	
(30) 優先権データ 特願平9/229716 1997年8月26日(26.08.97) JP 特願平9/358833 1997年12月26日(26.12.97) JP 特願平10/15530 1998年1月28日(28.01.98) JP 特願平10/42627 1998年2月24日(24.02.98) JP 特願平10/188598 1998年7月3日(03.07.98) JP 特願平10/236717 1998年8月24日(24.08.98) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友シチックス株式会社 (SUMITOMO SITIX CORPORATION)[JP/JP] 〒660-0844 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 江頭和幸(EGASHIRA, Kazuyuki)[JP/JP] 田中忠美(TANAKA, Tadami)[JP/JP]	
		倉垣俊二(KURAGAKI, Shunji)[JP/JP] 久保高行(KUBO, Takayuki)[JP/JP] 木崎信吾(KIZAKI, Shingo)[JP/JP] 堀井淳二(HORII, Junji)[JP/JP] 伊藤誠人(ITO, Makoto)[JP/JP] 〒849-0506 佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地 住友シチックス株式会社内 Saga, (JP) 奥井正彦(OKUI, Masahiko)[JP/JP] 西元 学(NISHIMOTO, Manabu)[JP/JP] 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 森 道雄, 外(MORI, Michio et al.) 〒660-0892 兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友生命尼崎ビル 穂上特許事務所 Hyogo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: HIGH-QUALITY SILICON SINGLE CRYSTAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 高品質シリコン単結晶およびその製造方法

## (57) Abstract

A method of producing a high-quality silicon single crystal of a large diameter and a long size in a good yield by controlling the positions where ring-like oxygen-induced stacking faults (R-OSF) occur in the crystal faces and minimizing grown-in defects such as dislocation clusters and infrared scattering bodies that are introduced in the pulling step. Wafers produced from the above high-quality silicon single crystal contain little harmful defects that would deteriorate device characteristics and can be effectively adapted to larger scale integration and size reduction of the devices. Therefore, the method can be extensively utilized in the field of producing semiconductor silicon single crystals.



- 1 ... Inner region of conventional R-OSF
- 2 ... FPD DENSITY [cm<sup>-2</sup>]
- 3 ... The case of absence of prior art dislocation cluster having R-OSF
- 4 ... IN-PLANE POSITION

(57)要約

本発明の高品質シリコン単結晶の製造方法では、結晶面内に現れるリング状の酸素誘起積層欠陥（R-OSF）の発生位置を制御することができ、引上げ過程で原因が導入される転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質シリコン単結晶を、歩留まりよく製造することが可能になる。このように製造された高品質シリコン単結晶から得られるウェーハは、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できる。そのため、半導体用シリコン単結晶の製造分野において広範囲に利用できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CC	中央アフリカ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	コンゴ	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン						

## 明 細 書

## 高品質シリコン単結晶およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、半導体材料として使用されるシリコン単結晶に関し、さらに詳しくは、チョクラルスキー法（以下、CZ法という）によって育成されたデバイス特性に優れる高品質シリコン単結晶およびその製造方法に関するものである。

10

## 背景技術

半導体材料に用いられるシリコン単結晶を育成するには種々の方法があるが、なかでもCZ法が広く採用されている製造方法である。

15

図1は、通常のCZ法による単結晶の製造に用いられている単結晶製造装置の模式的断面図である。図1に示すように、ルツボ1は有底円筒状の石英製の内層保持容器1aと、この内層保持容器1aの外側に嵌合された同じく有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。

20

このような構成からなるルツボ1は、所定の速度で回転する支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側にはヒーター2が同心円筒状に配設されている。このルツボ1の内部には、前記ヒーター2の加熱によって熔融された原料の熔融液3が充填されており、ルツボ1の中心には引上げ棒あるいはワイヤー等からなる引上げ軸4が配設されている。この引上げ軸4

25

の先にはシードチャックおよび種結晶5が取り付けられており、単結晶6を育成するため、この種結晶5を熔融液3の表面に接触させる。さらに引上げ軸4を、支持軸1cによって回転されるルツボ1と反対方向に所定の速度で回転させながら種結晶5を引き上げることによって、種結晶5の先端に熔融液3を凝固させて単結晶6を成長させていく。

単結晶の育成に際し、最初に結晶を無転位化するために、シード絞りを行う。その後、単結晶のボディ直径を確保するため、ショルダーを形成しボディ直径になったところで肩変えを行ない、ボディ直径を一定にして単結晶本体の育成へ移行する。ボディ直径で所定長さの単結晶を育成すると、無転位の状態で単結晶を熔融液から切り離すためテイル絞りを行なう。そののち、熔融液から切り離された単結晶は育成装置外に取り出され、所定の条件で冷却されて、ウェーハに加工される。このように単結晶から加工されたウェーハは、種々のデバイスの基板材料として用いられる。

上記の工程で加工されたウェーハの面内には、熱処理することによって現れてくる欠陥として酸化誘起積層欠陥（以下、OSF(Oxidation induced Stacking Fault)という）が生ずることがあり、単結晶の引上げ条件によって、リング状の酸化誘起積層欠陥（以下、R-OSFという）が発生する場合がある。また、同時にウェーハの面内にはGrown-in欠陥と呼ばれる単結晶の育成時に形成され、ウェーハの熱処理ないしは特定の評価処理をすることにより検出される欠陥がある。

図2は、単結晶育成時の引上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を模式的に説明した図である。同図に示すように、CZ法によって育成されるシリコン単結晶では引上げ速度を小さくしていくと、R-OSFが現われる領域が結晶の外周側から内側に収縮していく。したがって、高速で単結晶を育成するとR-OSFの内側領域の結晶がウェーハ全体に広がることになり、低速で育成するとR-OSFの外側領域の結晶がウェーハ全体に広がる。

高速で育成された結晶と低速で育成された結晶とでは、ウェーハ面で観察されるGrown-in欠陥が相違する。高速で育成された結晶の場合、すなわち、R-OSFの内側領域では赤外散乱体と呼ばれる欠陥（COP、FDPともいわれ、それぞれ検出するための評価方法が異なるが、すべて同一の欠

陥種)が検出されるのに対し、低速で育成された結晶の場合、すなわち、R-OSFの外側領域では転位クラスターと呼ばれる欠陥が検出される。

図3は、前記図2のA位置における結晶面内で観察される典型的な欠陥分布の例を模式的に説明する図である。これは、成長直後の単結晶からウェーハを切り出し、硝酸銅水溶液に浸けてCuを付着させ、900℃×20分で熱処理後、X線トポグラフ法によって欠陥分布を観察した結果を、模式的に示した図である。すなわち、ウェーハ面内には、外径の約2/3の位置にR-OSFが現れており、その内側部分には赤外線散乱体の欠陥が見出される。また、R-OSFに接してすぐ外側には酸素析出促進領域があり、ここでは酸素析出物が現れやすい。そしてウェーハの外周部は転位クラスターの発生しやすい部分となっている。また、酸素析出促進領域のすぐ外側に、転位クラスター欠陥が検出されない無欠陥領域、またはR-OSFの内側に、リングに接して赤外線散乱体の検出できない無欠陥領域がわずかに存在することが観察される。

OSFは、デバイス作製の高温熱酸化プロセスで顕在化してリーク電流増大など電気的特性を悪くし、転位クラスターもデバイス特性を著しく劣化させることから、通常は育成速度を調整して、R-OSFがウェーハの外周部に位置するように単結晶を製造する。一方赤外線散乱体欠陥は、初期の酸化膜耐圧性を劣化させる因子であり、これでもできるだけ少なくしなければならない。

前述の通り、通常はウェーハ面内でのR-OSFの発生を抑制するため、R-OSFの発生位置をウェーハの外周部に限定する条件で単結晶を育成している。ところが、R-OSFの発生位置は、引上げ速度の他に、単結晶育成時の最高温部(融点~1250℃)の温度領域で決定され、引上げ時の最高温部での熱履歴に影響されることが知られている。そのため、R-OSFの発生位置を決定するには、育成される単結晶の引上げ軸方向の最高温部での温度勾配と引上げ速度に留意しなければならない。すなわち、引上げ速

度が同じであれば温度勾配を小さくすること、または温度勾配が同じであれば引上げ速度を速くすることによって、R-OSFの発生位置をウェーハの外周部に限定することができる。

ウェーハ面内に発生するR-OSFの位置やその幅を確認するには、育成ま  
5 ま（As-grown状態）の単結晶から加工したウェーハを硝酸銅水溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minの熱処理を行った後、X線トポグラフによって欠陥分布を観察するのが効果的である。また、前述のR-OSFのすぐ外側に存在する酸素析出促進領域の位置も、同様の方法によって確認することができる。

10 シリコン単結晶が、例えば、 $13 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の低酸素である場合には、上記の方法ではR-OSFが明確にならないことがある。この場合には、育成まま（As-grown状態）の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間  
15 および1000℃×10時間で熱処理を行った後、X線トポグラフにてリング状の酸素析出量が小さい領域を観察すればよい。また、同様の方法によって、R-OSFのすぐ外側に存在する酸素析出促進領域の位置や幅も確認することができる。

さらに、R-OSFの発生位置を確認するには、育成まま（As-grown状態）の単結晶から加工したウェーハを赤外散乱トモグラフィを用いて、赤外  
20 散乱体を計測した場合に、その赤外散乱体が検出される円形領域の外径を基準にすることによっても確認することができる。また、転位クラスター欠陥の密度については、試験片ウェーハの表面をSecco液にてエッチする、いわゆる「セコエッチング」をして、光学顕微鏡を用いて欠陥観察を行うことになる。

25 最近、デバイス製造工程が低温化し、高温処理で発生しやすいOSFの悪影響が低減されてきたこと、および結晶が低酸素化してきたこともあって、R-OSFは、デバイス特性を劣化させる因子として、それほど大きな問

題にはならなくなっている。一方、Grown-in欠陥のうち赤外散乱体、転位クラスターはともにデバイス特性を劣化させる因子であるから、これらのGrown-in欠陥のウェーハ面内での密度を低減させることがより重要になる。Grown-in欠陥の密度の低い領域は前述のR-OSFに近接する無欠陥領域が相当するが、その領域は限定されており、非常に狭い領域に限られている。

従来から、Grown-in欠陥のウェーハ面内での密度を低減させるため、種々の方法が提案されている。例えば、特開平8-330316号公報では、単結晶育成時の引上げ速度と結晶内の温度勾配を制御して、転位クラスターを生成させることなく、R-OSFの外側領域のみを結晶全面に拡げる方法が提案されている。しかし、提案の方法では極めて限定された面内の温度勾配と引上げ条件が同時に要求されるので、今後、一層大口径化し、大量生産を要求されるシリコン単結晶の育成において、新たな改善が要求される。

次に、特開平7-257991号公報および Journal of Crystal Growth 151、(1995) 273~277頁では、単結晶の引上げ軸方向の温度勾配を大きくすることにより、高速引上げ条件でR-OSFを結晶の内側に消滅させることができ、R-OSFの外側領域を結晶全面に生成させる方法が開示されている。しかし、これらで開示された方法では、結晶面内での温度勾配の分布、すなわち、ウェーハ面内における温度分布の均一性や取り込まれる点欠陥の面内での均一化に対する配慮がなされていない。言い換えると、ウェーハ面内におけるGrown-in欠陥を低減化する手段について考慮されておらず、単にR-OSFを内側に収縮させたとしても、ウェーハ面に転位クラスターが観察されるのは従来の結晶と同様である。したがって、ここで開示された方法によっても、Grown-in欠陥の低密度化に対応したウェーハを加工することができない。

## 発明の開示

本発明は、上述した従来の結晶欠陥に関する問題に鑑みてなされたものであり、単結晶の育成条件によってR-OSFの発生位置や幅を制御して、ウェーハ面内にGrown-in欠陥である赤外散乱体や転位クラスターのない領域を拡大でき、しかも育成に際し、大口径化、長尺化が図れる高品質シリコン単結晶を提供することを目的としている。このような観点から完成された本発明は、次の第1、第2、第3、第4および第5の高品質シリコン単結晶およびその製造方法を要旨としている。

## 1. 第1の高品質シリコン単結晶

- 10 (1) CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの幅が育成された結晶の半径の8%を超えて、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶、または、
- (2) CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの幅が育成された結晶の半径の8%を超えて、かつ前記R-OSFの内径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、Grown-in欠陥が低密度あるいは無いことを特徴とする高品質シリコン単結晶である。
- 15

## 2. 第2の高品質シリコン単結晶

- (1) CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの発生領域の外径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶、
- 20 (2) CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの内径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶、または、
- (3) CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶。
- 25



### 3. 第3の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

(1) CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶と、この単結晶製造する方法である。

(2) CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶と、この単結晶を製造する方法である。

(3) CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶と、この単結晶を製造する方法である。

(4) CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶と、この単結晶を製造する方法である。

### 4. 第4の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

(1) CZ法によって引上げられる際に単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶、および

(2) 育成時の単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上であり、そしてR-OSFの外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法である。

#### 5. 第5の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

(1) CZ法によって引上げられる際に単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で育成されるシリコン単結晶であって、R-OSFの外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶、および

(2) 単結晶内部に生じるR-OSFの外径が、結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で引き上げることを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法である。この製造方法においては、るつぼの回転速度を5回転/分以下、または／および単結晶の回転速度を13回転/分以上とするのが望ましい。

本発明において、各欠陥の分布状況の検出は、As-grown状態のウェーハ若しくは試片を硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱する熱処理をおこなった後のX線トポグラフ法によれば良い。また、酸素濃度が低くなると、この条件ではOSFの分布が十分観察できないことがあるので、その場合にはAs-grown状態のウェーハ若しくは試験片を約650℃に到達した炉内に投入し、5℃/分にて900℃まで加熱後、20時間均熱し、その後10℃/分で1000℃に昇温し、その温度で10時間均熱する熱処理を施した後、X線トポグラフ法を適用すれば良い。転位クラスター欠陥の密度については、ウェーハ若しくは試験片の表面をセコエッチングし、光学顕微鏡を用いて欠陥観察を行う。さらに、赤外線散乱体については赤外線トモグラフィの手法を用いる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、通常の CZ 法による単結晶の製造に用いられている単結晶製造装置の模式的断面図である。

- 5 図 2 は単結晶育成時の引上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を模式的に説明した図であり、図 3 は図 2 の A 位置における結晶面内で観察される典型的な欠陥分布の例を模式的に説明する図である。

- 図 4 は、従来の育成条件で育成された 8" の結晶における、R-OSF が発生する半径方向の位置および R-OSF の幅と転位クラスターの発生状況との関係を模式的に示す図であり、図 5 は、改善した育成条件で育成された 8" の結晶における、R-OSF が発生する半径方向の位置および R-OSF の幅と転位クラスターの発生状況との関係を模式的に示す図である。

図 6 は、結晶の面内に取り込まれた空孔の濃度分布と生成される R-OSF の幅との関係を模式的に示す図である。

- 15 図 7 は、実施例 1 によって育成された As-grown 状態の結晶における R-OSF の面内位置と FPD 欠陥の分布密度との関係を示す図であり、図 8 は、実施例 1 によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性 (TZDB) を調査した結果を示した図である。

- 20 図 9 は、実施例 2 によって育成された As-grown 状態の結晶における FPD 欠陥の分布密度を示す図である。

図 10 は、実施例 3 によって育成された As-grown 状態の結晶における R-OSF の面内位置と FPD 欠陥の分布密度との関係を示す図であり、図 11 は、実施例 3 によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性 (TZDB) を調査した結果を示した図である。

- 25 図 12 は、実施例 4 によって育成された As-grown 状態の結晶における FPD 欠陥の分布密度を示す図である。

図 13 は、単結晶の育成途中で引上げ速度を変化させた場合の引上げ速

度の変更パターンを示した図であり、図14は、育成途中で引上げ速度を変化させた結晶A、Bにおける熱履歴を示す図である。

図15は、実施例6によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。

5 図16は、育成される単結晶の温度分布とそれに基因する空孔の挙動を説明する図である。

図17は、単結晶の育成における凝固界面近傍および融点～1250℃の温度範囲における空孔と格子間Si原子の結晶面内での濃度分布の変化状況を示す図である。

10 図18および図19は、実施例9および実施例10で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

図20は、実施例10によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFP  
15 D欠陥の分布密度をセコエッチングを行って観察した結果を示す図であり、図21は、実施例10によって育成されたAs-grown状態の結晶における赤外散乱体欠陥の分布密度を赤外散乱トモグラフィを用いて測定した結果を示す図である。

図22は、実施例11で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工  
20 し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図であり、図23は、実施例11で引き上げた単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。

図24は、実施例12で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工  
25 し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

図25は、引き上げ中の単結晶内部の温度分布を模式的に説明する図で

ある。

図26は実施例13で用いた単結晶製造装置の断面の模式的に示す図であり、図27は実施例13による欠陥分布の調査結果を示す図である。

図28は、引上げられる単結晶の固液界面を模式的に示す図である。

5 図29は、引上げられる単結晶における中心部および表面部の温度勾配並びに空孔および格子間原子の濃度の関係を説明する図である。

図30は、ルツボの回転速度を10rpm、3 rpmまたは1 rpmと変化させた場合の欠陥分布を調査した結果を示す図である。

図31は、実施例15の調査結果を示す図である

10

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1、第2、第3、第4および第5の高品質シリコン単結晶およびその製造方法を、区分して具体的に説明する。また、説明において、ウェーハ面内におけるR-OSFの発生位置を明確にするため、結晶（ウェーハ）の中心から外周までの距離（半径）を $R$ とし、結晶の半径方向のR-OSFの発生位置を $r$ として、結晶の中心に発生する場合を $r = 0$ で示し、結晶の外周に発生する場合を $r = R$ で示す。ただし、R-OSFの発生位置は、その内径位置で示すこととする。

15

#### 1. 第1の高品質シリコン単結晶

20

本発明者らは、第1の高品質シリコン単結晶に関し、CZ法による単結晶の育成条件を改善して、ウェーハ面内にR-OSFが発生するものの、R-OSFおよびその外領域に近接して存在する無欠陥領域をウェーハの広い領域に拡大させることに着眼した。そこで、従来の条件で育成された結晶でのR-OSFの発生位置とその幅に対する転位クラスターの発生状況を調査した。

25

図4は、従来の育成条件で育成された8"φの結晶における、R-OSFが発生する半径方向の位置およびR-OSFの幅と転位クラスターの発生状況と

の関係を図模式的に示す図である（横軸のR-OSFの幅は%で示す）。数多くの調査から、従来の育成条件で育成された結晶ではR-OSFの幅はその半径の8%以下であることが明らかである。図4では、R-OSFの幅が育成された結晶の半径の8%で、R-OSFの発生位置が $r = 2/3 R$ のときには、R-OSFの外側領域には転位クラスターが観察されることを示している。したがって、R-OSFの位置が $r = 2/3 R$ より中心側に発生すると、R-OSFの外側領域で転位クラスターが観察される。また、R-OSFの幅が細くなるほど、転位クラスターが観察され易くなることがわかる。

育成された結晶のR-OSFの幅が半径の8%以下の場合に、R-OSFの発生位置を中心側に収縮させることによって、R-OSFの内側領域の赤外散乱体の密度を小さくすることができる。このため、酸化膜の初期耐圧特性(TZDB)を向上させることができるが、R-OSFの外側領域に発生する転位クラスターによって特性劣化が生じるので、デバイス基板材料としては不適となる。

次に、後述の実施例で育成条件を改善して育成された直径6"φおよび8"φの結晶における、R-OSFの発生位置とその幅と転位クラスターの発生状況について調査した。

図5は、改善した育成条件で育成された8"φの結晶における、R-OSFが発生する半径方向の位置およびR-OSFの幅と転位クラスターの発生状況との関係を模式的に示す図である（横軸のR-OSFの幅は%で示す）。改善された育成条件では、R-OSFの幅を大きくすることができるとともに、転位クラスターが発生しない領域も拡大できることがわかる。例えば、図5では、R-OSFの幅が結晶直径の30%になると、R-OSFの発生位置に拘わらず、転位クラスターが発生しないことがわかる。

後述する図7は、実施例1によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるR-OSFの面内位置とFPD欠陥の分布密度との関係を示す図である。すなわち、R-OSFの幅が育成結晶の半径の8%を超えて39%程度（直径6

”φでR-OSFの幅は30mm)とし、R-OSFの位置を変化させた場合に転位クラスタが発生されなかったウェーハの面内でのFPD密度を示した図である。同図に示すように、R-OSFの幅が大きくなると、R-OSFの発生位置が $r = 2/3R$ ではFPDが中心部で観察されることもあるが、R-OSFの発生位置を $r = 1/3R$ にすると観察されるFPDは全く無くなる。

後述する図10は、実施例3によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるR-OSFの面内位置とFPD欠陥の分布密度との関係を示す図であり、上記の図7と同様に、R-OSFの幅が育成結晶の半径の39%程度(直径8”φでR-OSFの幅は40mm)とし、R-OSFの位置を変化させた場合に転位クラスタが発生されなかったウェーハの面内でのFPD密度を示している。同図から明らかなように、R-OSFの幅が大きくなると、R-OSFの発生位置によって、R-OSFの内側領域で観察されるFPDが無くなる。このように、R-OSFの幅が大きくなれば、転位クラスタが発生することなく、かつR-OSFの内側領域の赤外散乱体の密度を極めて少なく、さらに条件を付加することによって、赤外散乱体の発生もなくすることができる。

本発明者らの検討によると、ウェーハ面内に転位クラスタおよび赤外散乱体が発生することなく、結晶の面内からGrown-in欠陥を減少あるいは無くすには、R-OSFの幅を大きくするとともに、R-OSFの発生位置が直径の0~80%の範囲にする必要がある。

すなわち、従来の結晶に比べて、R-OSFの発生位置がウェーハ面内の中心側にあるが、R-OSFの幅が大きくなっているので、無欠陥領域が拡大してR-OSFの外側領域には転位クラスタが存在せず、かつR-OSFの内側領域でも赤外散乱体が観察されなくなる。このように、ウェーハ面内で全領域でデバイス特性を劣化させるGrown-in欠陥の発生を抑えることができるので、デバイスの良品率が大きく向上させることが可能になる。

第1の高品質シリコン単結晶において、R-OSFの幅を育成された結晶の半径の8%を超えるように規定しているのは、従来ではR-OSFの幅が8%

以下であると、 $r = 2/3R$ で転位クラスターが生成していたが、本発明の適用によりR-OSFの幅が8%を超えて $r = 2/3R$ 以下に収縮しても転位クラスターが出現しなくなるためである。また、R-OSFの発生位置を育成された結晶の直径の0~80%の範囲に規定しているのは、この範囲内であれば、Grown-in欠陥を極端に減少させ、あるいは無くすることができるからである。例えば、 $r$ の値が小さくなるほどGrown-in欠陥の密度が低くなり、 $r = 1/3R$ 以下になるとGrown-in欠陥は検出されなくなる。したがって、本発明の第1のシリコン単結晶では、従来での結晶全体がR-OSFの内側領域になるのに比べ、Grown-in欠陥が著しく低減されることから、Grown-in欠陥の密度を「低密度あるいは無いこと」と規定している。

第1の高品質シリコン単結晶を製造するには、CZ法による育成の際に単結晶の最高温部（融点~1200℃）の熱履歴を制御し、そのときに結晶の面内に取り込まれる点欠陥の濃度をその面内で均一にすることが必要である。結晶中の点欠陥は空孔と格子間Si原子に分類されるが、特にR-OSFの生成には空孔との関連が強く、面内に生成するR-OSFの位置および幅はある限られた範囲の空孔濃度の部位および領域と一致する。

通常、単結晶の育成時には、結晶の面内での引上げ軸方向での温度勾配が異なっている。具体的には、結晶の外周部になるほど速く低温になるので、外周部ほど温度勾配が大きくなる。その場合に、結晶中に取り込まれた空孔は温度勾配が大きくなると、引上げ軸方向の固液界面側に拡散して消滅する量が大きくなり、結晶中に取り込まれたままの空孔濃度が著しく少なくなる。その結果、引上げ軸方向での温度勾配が異なると、結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は均一にならず、結晶の外周部になるに従ってその密度が低下する。したがって、結晶の面内の引上げ軸方向での温度勾配を均一にすることによって、面内の空孔濃度を均一にすることができる。

図6は、結晶の面内に取り込まれた空孔の濃度分布と生成されるR-OS



Fの幅との関係を模式的に示す図である。図中の縦軸は空孔濃度 $C_v$ を、横軸は結晶面内の位置を示している。また、同図の左側は面内の中心から外周部までの空孔濃度のバラツキが大きい場合を、同図の右側は空孔濃度が比較的均一になる場合をそれぞれ示している。R-OSFが発生する領域は、限定された範囲の空孔濃度の部位と一致するのであるから、同図の右側で示すように空孔濃度が面内で均一になる場合には、R-OSFの幅が大きくなる。前述の通り、従来の結晶における面内でのR-OSFの幅は育成された結晶半径の8%以下に抑えられている。これは、従来の育成条件では、結晶の面内での引上げ軸方向での温度勾配が均一でないため、R-OSFが発生する領域と一致する空孔濃度の範囲が育成結晶の半径の8%の範囲内になっていたからである。

育成条件を改善すること、例えば、単結晶製造装置内のホットゾーンの加熱手段、保温部材等を改善することによって、結晶の面内での引上げ軸方向での温度勾配を均一にして、空孔の取り込み量を面内で均一にする。これにより、R-OSFが生成される空孔濃度の範囲を拡大できるので、これに対応してR-OSFの幅を大きくすることができる。また、R-OSFに近接して外領域に存在する無欠陥領域も、面内での空孔の取り込み量を均一にして、無欠陥領域が生成される空孔濃度の範囲を拡大することによって、その領域を拡大することができる。これによって、デバイス特性を劣化させる赤外散乱体や転位クラスターといったGrown-in欠陥が発生しない領域を結晶の面内全域に拡大して、デバイス特性の良好な高品質なウェーハを得ることができる。

本発明の第1の高品質シリコン単結晶を、直径6"φおよび8"φの2寸法で製造し、それぞれに現れるR-OSFの形態および結晶が有する品質特性について、実施例1～4として調査した。

#### 1-1. 実施例1

図1に示す単結晶製造装置を用いて、6"φの単結晶を製造する。ル

ツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶60Kgを充填し、さらに電気抵抗率が $10\Omega\text{ cm}$ になるようにP型ドーパントとしてボロンを添加する。そして、チャンバー内を10TorrのAr雰囲気にした後、ヒーターのパワーを調整して全ての結晶用原料を溶融する。ルツボ内の溶融液が安定した後、種結晶の下端を溶融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

実施例1では、R-OSFおよび無欠陥領域の幅、若しくはFPD密度が育成条件によってどのように変化するかを調査することを目的にしている。このため、結晶面内への空孔の取り込み量が均一になるように、結晶面内の温度分布が従来のものよりも改善したホットゾーンで育成して、結晶の育成速度を徐々に小さくしていく育成速度の変更実験を行った。

そこで、単結晶の育成がシード絞り、ショルダー形成から移行して、ボディへ移ったらヒーターパワーを調整し、当初は引上げ速度を速くして、R-OSFが外周に発生する条件で所定の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが100mmに達した時点で、結晶の引上げ速度を徐々に遅くして、R-OSFおよび無欠陥領域の形態、さらにR-OSFの内側領域に生成されるFPD欠陥の挙動を調査した。

実施例1によって育成されたAs-grown状態の結晶を縦割りにして、Cuを塗布し、900°Cで熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフ写真を撮影して、R-OSFの形態を調べた。従来の結晶と比較して、R-OSFの幅および無欠陥領域が大きく拡大しており、面内に円周状に生成されたR-OSFの幅は片側で30mmを目的としたが、最大40mmまで拡大して、両方で80mmになっている部位もあった。すなわち、6"φ結晶の半径の半分以上(52%)がR-OSFの幅に相当する部位もある。また、R-OSFを結晶の中心に発生させて、R-OSFの外側領域が拡大しても無欠陥領域が大きく広がって、転位クラスターが観察されないことも確認した。

図7は、実施例1によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるR-

OSFの面内位置とFPD欠陥の分布密度との関係を示す図である。ただし、R-OSFの面内位置の観察には、セコエッチングを行った。また、R-OSFの幅は30mmで結晶半径の39%程度とした。同図から明らかなように、面内でのR-OSFの位置が $r = 2/3R$ の場合には、FPD欠陥は結晶の中心部で観察されるが、 $r = 1/3R$ にするとFPD欠陥は観察されない。したがって、育成条件を調整してR-OSFの幅や面内位置を制御することによって、結晶の面内で赤外散乱体(FPD)や転位クラスターのGrown-in欠陥が観察されない結晶を育成することができる。

図8は、実施例1によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。すなわち、R-OSFの幅が30mmで、R-OSFの発生位置をウェーハの中心部から外周部まで変化させたときのR-OSFが存在する位置での平均良品率を示している。同図から、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が $r = 1/3R$ でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上である。

#### 1 - 2 . 実施例 2

実施例2では、直径6"φ結晶のR-OSFの面内位置が $r = 1/3R$ になる引上げ速度で育成を行い、R-OSF、無欠陥領域およびFPD密度が育成条件によってどのように変化するかを調査した。このため、結晶面内への空孔の取り込み量が均一になるように、実施例1の場合と同じホットゾーンで育成を行った。

実施例1と同条件でルツボ内の熔融液を安定させたのち、単結晶の育成がシード絞り、ショルダー形成からボディに移行してヒーターパワーを調整し、当初は引上げ速度が速く、R-OSFが外周に発生する条件で所定の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが100mmに達した時点で、R-OSFの面内位置が $r = 1/3R$ になる引上げ速度で育成を行い、結晶の部位別にR-OSF、無欠陥領域およびR-OSFの内側領域に生成されるFPD欠陥の挙

動について調査した。

実施例 2 によって育成された As-grown 状態の単結晶から加工したウェーハに、Cu を塗布し、900℃ で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後に X 線トポグラフ写真を撮影して、R-OSF の形態および Grown-in 欠陥の状況を調査した。生成された R-OSF の幅が 30mm で、R-OSF の内径位置が  $r = 1/3 R$  であることを確認した。これから、従来の結晶と比較して、R-OSF の幅および無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。

図 9 は、実施例 2 によって育成された As-grown 状態の結晶における FPD 欠陥の分布密度を示す図である。ただし、R-OSF の面内位置の観察には、セコエッチングを行った。また、R-OSF の幅は 30mm で結晶半径の 39% 程度である。R-OSF の面内位置が  $r = 1/3 R$  の場合には、FPD 欠陥は全く観察されない。同様に、転位クラスターも観察されなかった。

### 1 - 3 . 実施例 3

図 1 に示す単結晶製造装置を用いて、8"  $\phi$  の単結晶を製造した。ルツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶 120Kg を充填し、さらに電気抵抗率が  $10 \Omega \text{ cm}$  になるように P 型ドーパントとしてボロンを添加する。そして、チャンバー内を 10Torr の Ar 雰囲気にした後、ヒーターパワーを調整して全ての結晶用原料を溶融する。ルツボ内の溶融液が安定した後、種結晶の下端を溶融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

まず、実施例 1 と同様に、R-OSF および無欠陥領域の幅、若しくは FPD 密度が育成条件によってどのように変化するかを調査するため、結晶の引上げ速度を徐々に小さくしていく育成条件の変更実験を行った。

そこで、単結晶の育成がシード絞り、ショルダー形成からボディへ移行してヒーターパワーを調整し、当初は引上げ速度が速く、R-OSF が外周に発生する条件で所定の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが 100mm に達した時点で、結晶の引上げ速度を徐々に小さくして、R-OSF およ

び無欠陥領域の形態、さらにR-OSFの内側領域に生成されるFPD欠陥の挙動を調査した。

実施例 3 によって育成されたAs-grown状態の結晶を縦割りにして、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフィ写真を撮影して、R-OSFおよび無欠陥領域の形態を観察した。その結果は、前述の実施例 1 の結果と同様であり、従来の結晶と比較して、R-OSFの幅および無欠陥領域が大きく拡大している。R-OSFの幅は片側で40mmまで拡大しており、両方で80mmになっている。すなわち、8"  $\phi$  結晶の半径の半分近く (39%) がR-OSF領域となっている。

図10は、実施例 3 によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるR-OSFの面内位置とFPD欠陥の分布密度との関係を示す図である。ただし、R-OSFの面内位置の観察には、セコエッチングを行った。また、R-OSFの幅は40mmで結晶半径の39%程度である。同図から、R-OSFの位置が  $r = 2/5R$  の場合には、FPD欠陥は結晶の中心部で観察されるが、 $r = 1/3R$  以下の場合ではFPD欠陥は観察されないことがわかる。したがって、育成条件を調整してR-OSFの幅や面内位置を制御することによって、結晶の面内で赤外散乱体 (FPD) 密度が従来より著しく減少あるいは観察されなくなるとともに、転位クラスターのGrown-in欠陥も観察されない結晶を育成することができる。

図11は、実施例 3 によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性 (TZDB) を調査した結果を示した図である。図中では、R-OSFの幅が40mmで、R-OSFの発生位置をウェーハの中心部から外周部まで変化させたときのR-OSFが存在する位置での平均良品率を示している。同図から、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が  $r = 1/3R$  でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上であることがわかる。

#### 1 - 4 . 実施例 4

実施例 4 では、直径 8" の結晶の R-OSF の面内位置が  $r = 1/3R$  になる  
引上げ速度で育成を行い、R-OSF、無欠陥領域、および FPD 密度が育成条  
件によってどのように変化するかを調査する。このため、結晶面内への  
空孔の取り込み量が均一になるように、実施例 3 の場合と同様のホット  
5      ゾーンで育成を行った。

実施例 3 と同条件でルツボ内の熔融液を安定させたのち、単結晶の育  
成がシード絞り、ショルダー形成からボディへ移行してヒーターパワー  
を調整し、当初は引上げ速度が速く、R-OSF が外周に発生する条件で所定  
の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが 100mm に達した時点で、R  
10    -OSF の面内位置が  $r = 1/3R$  になる引上げ速度で育成長さが 1000mm になる  
まで育成を行い、結晶の部位別に R-OSF、無欠陥領域、および R-OSF の内  
側領域に生成される FPD 欠陥の挙動について調査した。

実施例 4 によって育成された As-grown 状態の単結晶から加工したウェ  
ーハに、Cu を塗布し、900°C で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後に X  
15    線トポグラフ写真を撮影して、R-OSF の幅が 40mm で、R-OSF の内径位置が  
 $r = 1/3R$  になっていることを確認した。前述の実施例 3 と同様に、従来  
の結晶と比較して、R-OSF の幅および無欠陥領域が大きく拡大し、転位ク  
ラスタが発生していないことがわかる。

図 12 は、実施例 4 によって育成された As-grown 状態の結晶における FP  
20    D 欠陥の分布密度を示す図である。ただし、R-OSF の面内位置の観察には、  
セコエッチングを行った。R-OSF の幅は 40mm で結晶半径の 39% 程度である。  
R-OSF の面内位置が  $r = 1/3R$  の場合には、FPD 欠陥および転位クラスタ  
は全く観察されなかった。

以上の通り、本発明の第 1 の高品質シリコン単結晶によれば、その面  
25    内に発生する R-OSF の幅を拡大するとともに、Grown-in 欠陥である赤外散  
乱体や転位クラスタが現れない領域を拡大することができるので、デ  
バイス特性に優れた半導体材料を供給できる。しかも、本発明の単結晶

は結晶の面内に取り込まれる点欠陥の濃度を均一にすることにより育成されるものであるから、その育成に際し大口径化、長尺化が図れ、製造コストの低減、育成能率の向上を達成できる。

## 5 2. 第2の高品質シリコン単結晶

本発明者らは、第2の高品質シリコン単結晶の検討に際して、単結晶の育成途中で引上げ速度を変更して、結晶の各部位の熱履歴を変更した場合の結晶面内に現れるR-OSFの挙動を調査した。

図13は、単結晶の育成途中で引上げ速度を変化させた場合の引上げ速度の変更パターンを示した図である。同図に示すように、結晶Aでは、当初の引上げ速度を0.7mm/minとして、R-OSFの発生位置が $r = 1/2 R$ になるように設定し、単結晶長さ500mmまで育成する。次いで、引上げ速度を1.2mm/minまで上昇させて、単結晶長さ550mmまで育成し、その後再び0.7mm/minまで引上げ速度を下降させ、単結晶長さ850mmでテイル絞りするまで引上げ速度0.7mm/minで育成する。

一方、結晶Bでは、当初の引上げ速度を0.7mm/minとして、R-OSFの発生位置が $r = 1/2 R$ になるように設定し、単結晶長さ500mmまで育成する。次いで、引上げ速度を0.2mm/minまで降下させて、単結晶長さ550mmまで育成し、その後再び0.7mm/minまで引上げ速度を上昇させ、単結晶長さ850mmでテイル絞りするまで引上げ速度0.7mm/minで育成する。

図14は、育成途中で引上げ速度を変化させた結晶A、Bにおける熱履歴を示す図である。図14から明らかなように、結晶Aでは、単結晶長さが500mm以下にある部位（図14では単結晶長さ350mmの位置）では、特定の温度領域（図14では980℃～900℃の範囲）において引上げ速度が0.7mm/min一定で育成された結晶に比べて急冷になっている。これに対し、結晶Bでは、単結晶長さ長が500mm以下にある部位では、特定の温度領域において、引上げ速度が0.7mm/minの定速で育成した結晶に比べて徐冷にな

っている。

上記の熱履歴の調査において、結晶A、Bの所定の温度領域として高温部(1100℃～1000℃)および中温部(980℃～900℃)を選択して、定速冷却、急冷、徐冷に対応したR-OSFの挙動を調査した。その結果、定速冷却  
5 においては結晶面内に一定幅のR-OSFは発生した。これに対し、結晶Aでは、高温部(1100℃～1000℃)で急冷になった部位では、定速冷却に比べ、幅の広いR-OSFが発生したが、中温部(980℃～900℃)で急冷になった部位ではR-OSFは出現しなかった。

一方、結晶Bでは、高温部(1100℃～1000℃)で徐冷になった部位では  
10 R-OSFは出現せず、中温部(980℃～900℃)で徐冷になった部位では、定速冷却に比べ、幅の広いR-OSFが発生した。したがって、高温部や中温部の熱履歴が異なることによってR-OSFの幅が変動し、結晶A、Bに発生したR-OSFの幅は全く逆の挙動を示す。

上記の挙動に関して明確な理論付は未だできないが、このような挙動  
15 は、ウェーハの面内に発生するR-OSFの発生幅が単結晶の高温部や中温部における熱履歴に依存することを示している。さらに、単結晶の低酸素化にともなって、R-OSFは明確に現れない場合があることは、前述の通りである。

また、デバイス特性に優れた高品質シリコン単結晶を製造するには、  
20 CZ法による育成の際に結晶の面内に取り込まれる点欠陥の濃度をその面内で均一にすることが重要である。このため、前述の通り、第1の高品質シリコン単結晶を製造する場合には、育成条件を改善することによって、引上げ軸方向での温度勾配を均一にし、結晶面内での空孔の取り込み量を均一にすることによって、R-OSFの幅を広げている。しかし、育  
25 成時における熱履歴の違いに起因して、R-OSFの発生幅が変動する。例えば、育成時の高温部(1100℃～1000℃)の温度領域を徐冷にした場合には、R-OSFの幅は非常に狭いものとなる。一方、育成時の中温部(980℃



～900℃)の温度領域を急冷にした場合にも、R-OSFの幅は非常に狭くなることがある。

そうであれば、第1の高品質シリコン単結晶のように、結晶面内に現れるR-OSFの発生幅のみで規定するのは充分でない場合がある。そのため、  
5 第2の高品質シリコン単結晶を提案し、ウェーハの結晶面内に発生するR-OSFの幅に拘ることなく、デバイス特性を劣化させる赤外散乱体や転位クラスターといったGrown-in欠陥が発生しない領域を結晶の面内全域に拡大して、デバイス特性の良好な高品質なウェーハを製造することができるようにする必要がある。

10 本発明の第2の高品質シリコン単結晶は、上記の見識に基づいて検討されたものであり、CZ法によって育成されるシリコン単結晶であって、「R-OSFの発生領域の外径」、「酸素析出促進領域の内径」また「リング状の酸素析出量が小さい領域の外径」のいずれかが、育成された結晶の直径の0～80%の範囲に含まれるシリコン単結晶を対象としている。

15 第2の高品質シリコン単結晶において、「R-OSFの発生領域の外径」、または「酸素析出促進領域の内径」を発生位置の基準にしているのは、ウェーハの面内に発生するR-OSFの発生幅が単結晶の高温部や中温部における熱履歴に依存するので、これらの要因を排除して、R-OSFの発生位置を制御するためである。また、「リング状の酸素析出量が小さい領域の  
20 外径」を基準としているのは、単結晶の低酸素化にともなってR-OSFは明確に現れない場合を考慮したためである。

さらに、R-OSFの発生位置を育成された結晶の直径の0～80%の範囲に規定しているのは、この範囲内であれば、Grown-in欠陥を極端に減少させ、あるいは無くすることができるからである。

25 第2の高品質シリコン単結晶の品質を評価するため、直径6"φおよび8"φの2寸法を製造し、それぞれに現れるR-OSFの形態および結晶が有する品質特性について、実施例5～8で調査した。以下、その結果に

ついて、第1の高品質シリコン単結晶ウェーハの場合と対比しつつ説明する。

## 2-1 実施例5

図1に示す単結晶製造装置を用いて、6"φの単結晶を製造する。ルツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶60kgを充填し、さらに電気抵抗率が $10\Omega\text{cm}$ になるようにp型ドーパントとしてボロンを添加する。そして、チャンバー内をAr雰囲気にした後、ヒーターのパワーを調整して全ての結晶用原料を熔融する。ルツボ内の熔融液が安定した後、種結晶の下端を熔融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

実施例5では、従来の育成条件に比べ、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で徐冷になるようにした場合に、R-OSFおよび無欠陥領域の幅、若しくはFPD密度がどのように変化するかを調査することを目的にしている。このため、結晶面内への空孔の取り込み量が均一になるように、結晶面内の温度分布が従来のものよりも改善するとともに、特定の温度範囲で徐冷できるホットゾーンで育成して、引上げ速度の変更実験を行った。

実施例5によって育成されたAs-grown状態の結晶を縦割りにして、Cuを塗布し、 $900^{\circ}\text{C}$ で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフィ写真を撮影して、R-OSFの形態を調べた。従来の結晶と比較して、R-OSFの幅および無欠陥領域が大きく拡大している。単結晶長さ位置に応じて、R-OSFの幅は最大40mmから6mm程度と変動している。R-OSFが結晶面内で発生しても、R-OSFの外側領域が同様に広がるので転位クラスターは発生しない。さらに、R-OSFが結晶面内で消滅したときにも転位クラスターは生成されなかった。すなわち、本発明のシリコン単結晶ウェーハでは、R-OSFの幅に依存することなく、R-OSFの外径または内径の発生位置を制御することで、Grown-in欠陥の発生を抑制することができる。

実施例5によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分

布密度は、前述の図 7 に示す状況と同様であった。すなわち、面内での R-OSF の位置が  $r = 2/3R$  の場合には、FPD 欠陥は結晶の中心部で観察されるが、 $r = 1/3R$  にすると FPD 欠陥は観察されなかった。

実施例 5 によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性 (TZDB) を調査した結果は、前述の図 8 と同様であった。具体的には、R-OSF が存在する位置での平均良品率は、酸化膜厚が 25nm、印加条件 8M/V で、R-OSF の位置が  $r = 1/3R$  で FPD 密度が非常に小さい場合には結晶面内の TZDB の良品率は 95% 以上である。

## 2 - 2 . 実施例 6

実施例 6 では、点欠陥の取り込み量を均一にするために結晶内の面内の温度分布を従来のものよりも改善し、従来の育成条件に比べ、1100°C ~ 1000°C の温度範囲で徐冷になるように変更した育成炉のホットゾーンで、育成速度を R-OSF の位置が  $r = 1/3R$  になる育成速度でボディ中はほぼ一定で直径 6" の結晶を育成した場合の R-OSF、析出促進領域あるいは無欠陥領域の幅が育成条件によってどの様に変化するかを調査した。

実施例 5 と同条件でルツボ内の溶融液を安定させてのち、単結晶の育成がシード絞り、ショルダー形成からボディへ移行してヒーターパワーを調整し、当初は引上げ速度が速く、R-OSF が外周に発生する条件で所定の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが 100mm に達した時点で、R-OSF の面内位置が  $r = 1/3R$  になる引上げ速度で育成を行い、結晶の部位別に R-OSF、無欠陥領域および R-OSF の内側領域に生成される FPD 欠陥の挙動について調査した。

実施例 6 によって育成された As-grown 状態の単結晶から加工したウェーハに、Cu を塗布し、900°C で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後に X 線トポグラフ写真を撮影して、R-OSF の形態および Grown-in 欠陥の状況を調査した。従来の結晶に比べ、R-OSF の幅は細くなっているが酸素析出促進領域あるいは無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。さらに、

R-OSFが内側に入っても転位クラスターが生成されていないことを確認した。

実施例 6 によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分布密度は、前記図 9 と同様であり、R-OSFの位置が  $r = 1/3 R$  の場合には、  
5 FPD欠陥は観察されず、転位クラスター欠陥も観察されない。

図15は、実施例 6 によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が  $r = 1/3 R$  でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上である。

## 10 2 - 3 . 実施例 7

図 1 に示す単結晶製造装置を用いて、8"  $\phi$  の単結晶を製造した。ルツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶120kgを充填し、さらに電気抵抗率が10  $\Omega$  cmになるように p 型ドーパントとしてボロンを添加する。そして、チャンバー内をAr雰囲気にした後、ヒーターのパワーを調整して全ての結晶用原料を熔融する。ルツボ内の熔融液が安定した後、種結晶  
15 の下端を熔融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

実施例 7 では、従来の育成条件に比べ、980°C~900°Cの温度範囲で急冷になるようにした場合に、R-OSFおよび無欠陥領域の幅、若しくはFPD  
20 密度がどのように変化するかを調査することを目的にしている。このため、結晶面内への空孔の取り込み量が均一になるように、結晶面内の温度分布が従来のものよりも改善するとともに、特定の温度範囲で急冷できるホットゾーンで育成して、引上げ速度の変更実験を行った。

実施例 7 によって育成されたAs-grown状態の結晶を縦割りにして、Cu  
25 を塗布し、900°Cで熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフィ写真を撮影して、R-OSFの形態を調べた。従来の結晶と比較して、R-OSFの幅および無欠陥領域が大きく拡大している。単結晶長さ位置に応じ

て、R-OSFの幅は最大40mmから4mm程度と変動している。R-OSFが結晶面内で発生しても、R-OSFの外側領域が同様に広がるので転位クラスターは発生しない。さらに、R-OSFが結晶面内で消滅したときにも転位クラスターは生成されなかった。すなわち、本発明のシリコン単結晶ウェーハでは、

5 R-OSFの外径または内径の発生位置を制御することで、Grown-in欠陥が観察されない領域を結晶面内に拡大することができる。

実施例7によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるR-OSFの面内位置とFPD欠陥の分布密度との関係は、前記図10に示す場合と同様であった。すなわち、R-OSFの位置が $r = 2/5 R$ の場合には、FPD欠陥は結晶の中心部で観察されるが、 $r = 1/3 R$ 以下の場合ではFPD欠陥は観察されない

10 ことがわかる。したがって、育成条件を調整してR-OSFの外径や内径の面内位置を制御することによって、結晶の面内で赤外散乱体(FPD)密度が従来より著しく減少あるいは観察されなくなるとともに、転位クラスターのGrown-in欠陥も観察されない結晶を育成することができる。

実施例7によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査すると、前記図15と同様の結果を示し、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が $r = 1/3 R$ でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上である。

15

#### 2-4. 実施例8

実施例8では、直径8"  $\phi$  結晶のR-OSFの面内位置が $r = 1/3 R$ になる引上げ速度で育成を行い、R-OSF、無欠陥領域、およびFPD密度が育成条件によってどのように変化するかを調査する。このため、点欠陥の取り込み量を均一にするために結晶内の面内の温度分布を従来のものよりも改善し、さらに従来の育成条件に比べ、980℃～900℃の温度範囲で急冷

20 になるように変更した育成炉のホットゾーンで育成を行った。

実施例7と同条件でルツボ内の熔融液を安定させてのち、単結晶の育成がシード絞り、ショルダー形成からボディへ移行してヒーターパワー

を調整し、当初は引上げ速度が速く、R-OSFが外周に発生する条件で所定の結晶長を引き上げる。単結晶の引上げ長さが100mmに達した時点で、R-OSFの面内位置が $r = 1/3R$ になる引上げ速度で育成長さが1000mmになるまで育成を行い、結晶の部位別にR-OSF、無欠陥領域、およびR-OSFの内側領域に生成されるFPD欠陥の挙動について調査した。

実施例8によって育成されたAs-grown状態の単結晶から加工したウェーハに、Cuを塗布し、900°Cで熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフ写真を撮影して、従来の結晶と比較して、R-OSFの幅は細いが無欠陥領域が大きく拡大していること、およびR-OSFが結晶面内に発生しても転位クラスターが生成されていないことを確認した。

実施例8によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分布密度は、前記図12と同様であった。R-OSFの位置が $r = 1/3R$ の場合には、R-OSFの内側ではFPD欠陥は観察されず、R-OSFの外側では転位クラスター欠陥が観察されなかった。したがって、育成条件を調整することによって、結晶面内で赤外散乱体(FPD、COP)や転位クラスターの密度がきわめて小さな結晶を得ることができる。

実施例8によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査したが、実施例7の場合と同様の結果を示した。すなわち、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が $r = 1/3R$ でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上であった。

以上説明の通り、本発明の第2の高品質シリコン単結晶によれば、その面内に発生するR-OSFの幅に拘わらず、また結晶が低酸素濃度であってR-OSFが明確に現れない場合であっても、発生位置を制御するとともに、Grown-in欠陥である赤外散乱体や転位クラスターのない領域を拡大することができるので、デバイス特性に優れた半導体材料を効率的に供給することが可能になる。

### 3. 第3の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

本発明者らは、第3の高品質シリコン単結晶ウェーハの検討に際して、従来の条件で育成された単結晶ウェーハでのR-OSFの発生位置とその幅に対する転位クラスターの発生状況を調査した。

上記の調査結果によれば、従来の育成条件では、結晶面内に発生するR-OSFが $r = 2/3R$ になると、R-OSFの外側領域に転位クラスターが出現するようになり、通常、 $r = 1/2R$ 以下では転位クラスターが存在する。ところで、 $r = 1/2R$ 以下のように、R-OSFの内側領域が狭くなれば、内側領域に発生する赤外散乱体の密度を小さくすることができ、酸化膜の初期耐圧特性(TZDB)を向上させることができる。その際に、R-OSFの外側に発生する転位クラスターの発生を抑制できれば、酸化膜の初期耐圧特性(TZDB)の向上とともに、デバイス特性の改善を図ることができる。

本発明者らは、上記の着眼点に基づいてさらに検討を進めた結果、従来の条件で育成された単結晶ウェーハに比べ、R-OSFの外側領域に転位クラスターが存在しない無欠陥領域を拡大させて、結晶面内の全体においてGrown-in欠陥を低密度にすることを可能にした。具体的には、単結晶をCZ法で育成する際に凝固界面（融点）～1250℃の領域での温度分布および1250℃～1000℃の温度範囲における熱履歴を制御し、結晶面内に取り込まれる空孔と格子間シリコン（Si）原子の濃度をできるだけ面内で同一、かつ均一にすることによって、転位クラスターの発生を抑制した。

すなわち、空孔の濃度が格子間Si原子の濃度よりも大きくなりすぎた領域では赤外散乱体が生成し、格子間Si原子が空孔の濃度よりも大きくなりすぎた領域では転位クラスターが生成されることを見出して、ウェーハの結晶面内における空孔と格子間Si原子との濃度差を極めて小さなものとして、Grown-in欠陥の発生を抑制した。

第3の高品質シリコン単結晶はこのような知見に基づいて完成されたものであり、CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、  
5 「R-OSFの外径」、「酸素析出促進領域の内径または外径」、「リング状の酸素析出量が小さい領域の外径」、または「赤外散乱体が検出される円形領域の外径」のそれぞれが、育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴としている。

第3の高品質シリコン単結晶において、R-OSFの発生領域の発生位置の基準として、「R-OSFの外径」の他に、「酸素析出促進領域の内径または  
10 外径」および「赤外散乱体が検出される円形領域の外径」を基準としているのは、ウェーハの面内に発生するR-OSFの幅の変動やR-OSFが現れたり、現れなかったりする発生状況が単結晶の育成時における熱履歴に依存するので、これらの要因を排除して、R-OSFの発生位置を制御するためである。また、「R-OSFの外径」を基準としているのは、熱履歴に依存し  
15 てR-OSFの発生幅が変化する場合であっても、外径位置は変動しないからである。「酸素析出促進領域の内径または外径」を基準としているのは、酸素析出促進領域が結晶面で消滅し内径を基準にできない場合を想定したためである。さらに、「リング状の酸素析出量が小さい領域の外径」を基準としているのは、単結晶の低酸素化にともなってR-OSFは明確に現  
20 れない場合を考慮したためである。

さらに、R-OSFの発生位置を育成された結晶の直径の0～60%の範囲に規定しているのは、この範囲内であれば、Grown-in欠陥を極端に減少させ、あるいは無くすることができるからである。通常、特定の単結晶製造装置と育成条件に応じて、育成速度の変更試験を行い、事前に前記図2  
25 に相当する育成速度とR-OSFの発生位置との関係を把握しておき、育成速度を制御することによって、R-OSFの発生位置が結晶直径の所定の位置に現れるようにする。



第3の高品質シリコン単結晶では、CZ法で育成する際に1250℃～1000℃の温度範囲における熱履歴を制御し、結晶面内に取り込まれる空孔と格子間シリコン(Si)原子の濃度をできるだけ面内全体に均一にすることが必要になる。そのとき、結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は、  
5 育成される単結晶の温度分布の影響を受ける。

図16は、育成される単結晶の温度分布とそれに基因する空孔の挙動を説明する図である。図16(a)は軸方向の温度勾配が大きい場合の育成状況を、(b)は温度勾配が小さい場合の育成状況を示している。(a)に示す単結晶では軸方向での温度勾配が大きくなっており、結晶面の外周部ほど  
10 低温化が著しく、単結晶に現れる等温度分布線は外周部になるほど温度勾配が大きくなる。これに対し、(b)に示す単結晶では軸方向の温度勾配が小さく、理想的には等温度分布線が平坦になるか、または等温度分布線が熔融液側に対して凸状態(以下、単に下凸状態という)で、結晶面の外周部において軸方向の温度勾配が小さくなっている。

図16(a)に示すように温度勾配が大きくなると、結晶面内に取り込まれた空孔は、軸方向の凝固界面側に拡散する坂道拡散によって、消滅する量が大きくなって、結晶面内に保持される空孔の濃度は小さくなる。この場合に、半径方向で軸方向の温度勾配が異なることによって結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は同じではなく、低温化が著しい外周部にな  
20 るほど、空孔濃度は低くなる。一方、図16(b)に示すように温度勾配が小さくなると、結晶面内の空孔濃度は均一化するとともに、径方向の濃度分布も安定化する。

図17は、単結晶の育成における凝固界面近傍および融点～1250℃の温度範囲における空孔と格子間Si原子の結晶面内での濃度分布の変化状況を示す図である。同図(a)は凝固界面近傍での濃度分布を、(b)～(c)は融点～1250℃の温度範囲での濃度分布の変化状況を示しており、図中で空孔濃度は $C_v$ で、格子間Si原子濃度を $C_i$ でそれぞれ表示している。  
25

図17(a)に示すように、最初に凝固界面近傍においては、空孔と格子間Si原子の結晶面内への取り込みが行われるが、その場合は空孔も格子間Si原子も固液界面では熱平衡濃度で取り込まれ、空孔の熱平衡濃度が格子間Si原子の熱平衡濃度よりも大きいので空孔の濃度が格子間Si原子の濃度よりも高くなる。

次いで、融点～1250℃の温度領域になると、図17(b)に示すように、空孔の拡散係数が格子間Si原子の拡散係数より大きいので、空孔の軸方向の坂道拡散と径方向の濃度勾配拡散が促進される。さらに、育成速度が小さくなると空孔の軸方向および径方向の拡散がより顕著になる。このため、軸方向での凝固界面側への坂道拡散による消滅によって、結晶面内での空孔の濃度は小さくなるとともに、径方向での濃度勾配拡散によって、結晶の外周部で空孔の濃度は一層小さくなる。一方、格子間Si原子は、融点～1250℃の温度範囲では空孔に比べて拡散係数が小さいため、軸方向の坂道拡散は小さく、結晶面内で残留するとともに、結晶の外周部においてもそれほど濃度低下を生じない。

したがって、育成速度を小さく維持した場合には、図17(c)に示すように、結晶の内側では空孔濃度が格子間Si原子濃度よりも大きい、結晶の外周部では格子間Si原子濃度が空孔濃度より大きくなることもある。前述の通り、転位クラスターは過剰な格子間Si原子が凝集したものであると推定されるから、上述のように、結晶の外周部で格子間Si原子濃度が空孔濃度に比べて大きくなりすぎた領域では、結晶が冷却される(1000℃前後)にともなって、転位クラスターが生成されることになる。

さらに、育成が進展して、1250℃～1000℃の温度範囲、特に1250℃の近傍になると、格子間Si原子の拡散係数が空孔の拡散係数よりも大きくなる。そのため、この温度範囲で長時間保持することによって、結晶の外周部における格子間Si原子の濃度勾配拡散を促進することができる。したがって、上記の図17(c)に示すように、結晶の外周部において格子間

Si原子濃度が空孔濃度より大きくなる場合であっても、1250℃～1000℃の温度範囲を徐冷することによって、格子間Si原子の径方向の拡散を助長し、格子間Si原子の濃度を減少させて、格子間Si原子が過剰となっていた領域を縮小できる。これによって、結晶の外周領域に転位クラスターが発生するのを抑制することができる。

第3の高品質シリコン単結晶では、1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上になることを要件としている。後述の実施例9では、対象となる高温領域が8時間となるように徐冷された部位では転位クラスターの生成が抑制され、R-OSFの外側の無欠陥領域が大きく拡大している。さらに種々の試験結果によって、1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間を7時間以上にすることによって、転位クラスターの発生がなくなることを確認している。

ウェーハの結晶面内において、空孔濃度が格子間Si原子の濃度よりも大きな領域では赤外散乱体が生成し、格子間Si原子濃度が空孔濃度に比して大きな領域では転位クラスターが生成されることは、前述の通りである。ところで、結晶面内で空孔と格子間Si原子の濃度差が小さい領域では、両点欠陥が再結合し、両者が消滅して、結晶面内にはGrown-in欠陥が生成されなくなる。この空孔と格子間Si原子の濃度差が小さい領域を形成するには、結晶面内へ取り込まれる空孔の濃度を均一にするとともに、結晶面内の格子間Si原子の濃度分布に近似させるようにする必要がある。

上記の濃度分布を実現するには、前記図16(b)に示したように、凝固界面（融点）～1250℃までの温度範囲で、単結晶の等温度分布線を平坦にするか、あるいは等温度分布線を下凸状態として、外周部での軸方向の温度勾配を小さくする必要がある。これにより、この温度領域での空孔の坂道拡散によって結晶面内に保持される空孔の濃度分布は全面にわたり均一になる。一方、格子間Si原子は、凝固界面（融点）～1250℃の温

度範囲では空孔に比べて拡散係数が小さいため、軸方向の坂道拡散は小さく、また結晶の外周部においてもそれほど濃度低下を生じないので、空孔と格子間Si原子との濃度差を小さくすることができる。したがって、本発明のシリコン単結晶ウェーハの育成時において、凝固界面（融点）  
5 ～1250℃までの温度範囲で、単結晶の等温度分布線を平坦にするか、あるいは等温度分布線を下凸状態とするのが望ましい。

本発明のシリコン単結晶ウェーハでは、上記のように育成条件を改善することによって、R-OSFの外側に出現する転位クラスターの発生を抑制  
10 することができ、Grown-in欠陥のない領域を拡大することができる。これによって、デバイス特性を劣化させる赤外散乱体や転位クラスターが生成する領域をウェーハの面内からなくし、優れた特性を発揮する高品質なシリコン単結晶ウェーハを得ることができる。

第3の高品質シリコン単結晶を評価するため、実施例9～12に基づいて、直径8"φのシリコン単結晶を製造し、R-OSFの形態および結晶欠陥  
15 の発生状況について調査した。

### 3-1. 実施例9

図1に示す単結晶製造装置を用いて、8"φの単結晶を製造する。ルツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶120kgを充填し、さらに電気抵抗率が $10\Omega\text{cm}$ になるようにp型ドーパントとしてボロンを添加する。  
20 そして、チャンバー内をAr雰囲気にした後、ヒーターのパワーを調整して全ての結晶用原料を溶融する。ルツボ内の溶融液が安定した後、種結晶の下端を溶融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

実施例9では、転位クラスターの生成挙動が育成条件によってどの様  
25 に変化するかを調査するために、ボディ長500mmの部位まで一定の育成速度で、R-OSFを $r=2/5R$ の位置に発生させ、R-OSFの外周部では転位クラスターが生成される条件で結晶育成した。単結晶の引上げがシード絞り、

ショルダー形成からボディ本体へ移行したら、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、所定の結晶長を引き上げる。

単結晶の引き上げ長さが500mmに達したところで、結晶の育成をある時間停止し、育成時の各温度領域を徐冷にした後、結晶育成を続行して引き上げ長さが1000mmになったところでテイル絞りの行程に移行した。これによって、転位クラスターの生成が、どのような挙動を示すかについて調査した。比較のために、育成を停止することなく、一定の引き上げ速度で育成した単結晶を比較例として育成した。

図18は、実施例9で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。同図(a)は比較例を示し、(b)は停止時間8時間の本発明例を示している。本発明例では、比較例に比べ、1200℃～1050℃の温度領域で徐冷された部位では転位クラスターの生成が抑制されており、R-OSFの外側の無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。

調査結果によれば、結晶育成の停止時間が長くなるほど、転位クラスターの生成が抑制される幅が拡大し、より広い範囲にわたって無欠陥領域が占めることになる。このように育成条件を制御することによって、結晶面内で転位クラスターの発生密度を著しく低下させることができる。

### 3-2. 実施例10

実施例10では、R-OSFが $r = 2/5 R$ の位置に発生し、1250℃～1000℃の温度範囲を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、引き上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、転位クラスターの生成領域の幅がどのように変化するかを調査した。そのため、実施例9と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引き上げ長さが100mmに達したところで引き上げ速度

を一定にして、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後テイル絞りの行程に移行した。

図19は、実施例10で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフィにて観察した結果を模式的に示した図である。前記の比較例に比べ、R-OSFの外側の転位クラスターが消滅し、無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。

図20は、実施例10によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分布密度をセコエッチングを行って観察した結果を示す図である。通常、1250℃～1000℃の温度範囲で徐冷をしない従来の育成方法では、R-OSFの外側に転位クラスターが生成されるが、実施例10の育成条件では、結晶面内で転位クラスターが発生しない結晶を得ることができる。一方、R-OSFの内側領域では、実施例10の育成条件によってFPDの発生密度を低減できることが分かる。

図21は、実施例10によって育成されたAs-grown状態の結晶における赤外散乱体欠陥の分布密度を赤外散乱トモグラフィを用いて測定した結果を示す図である。同図の結果から、赤外散乱トモグラフィを用いて測定しても、R-OSFの発生位置が把握できることが明らかである。

### 3-3. 実施例11

実施例11では、空孔の取り込み量を均一にするために融点～1250℃の範囲での結晶内の温度分布を均一にし、1250℃～1000℃を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、R-OSFの発生位置が $r = 1/4 R$ で、引上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、赤外散乱体、R-OSFまたは無欠陥領域の発生状況がどのように変化するかを調査した。実施例9と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引上げ長さが100mmに達したところで引上げ速度を一定にして、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後

テイル絞りの行程に移行した。

図22は、実施例11で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。R-OSFの発生位置が  $r = 1/4R$  で、結晶面内の内側に現れているのに拘わらず、転位クラスターが生成されておらず、無欠陥領域が大きく拡大している。また、R-OSFの発生位置が  $r = 1/4R$  では、R-OSFの内側領域でも赤外散乱体に起因するFPD欠陥は観察されない。したがって、育成条件を制御することによって、結晶面内で赤外散乱体（FPD、COP）や転位クラスターの密度を低減できることが分かる。

図23は、実施例11で引き上げた単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が  $r = 1/4R$  でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上である。

### 15 3-4. 実施例12

実施例12では、空孔の取り込み量を均一にするために融点～1250℃の結晶内の面内の温度分布を均一にし、1250℃～1000℃を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、R-OSFが結晶面の内側に閉じる条件で、引上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、赤外散乱体、R-OSFまたは無欠陥領域の発生状況がどのように変化するかを調査した。実施例9と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引上げ長さが100mmに達したところで引上げ速度を一定にして、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後テイル絞りの行程に移行した。

図24は、実施例12で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。R-OSFが結晶面の

中心で閉じており、酸素析出促進領域が現れているが、転位クラスターが生成されておらず、無欠陥領域が大きく拡大している。また、R-OSFが閉じていることによって、赤外散乱体に起因するFPD欠陥は観察されない。したがって、育成条件を制御することによって、Grown-in欠陥の密度を低減できる。

実施例12では、さらに酸素析出促進領域も結晶面の内側に閉じる条件となる引上げ速度で育成を行ったが、この場合には、図示しないが、結晶面は酸素析出促進領域も消滅して、無欠陥領域のみになっている。

実施例12によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査したが、実施例3の場合と同様の結果を示した。すなわち、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFが内側に消滅したウェーハでは結晶面内のTZDBの良品率は95%以上であった。

以上説明の通り、本発明の第3の高品質シリコン単結晶およびその製造方法によれば、単結晶の育成条件によってR-OSFの発生位置を制御して、ウェーハ面内にGrown-in欠陥である赤外散乱体や転位クラスターのない領域を拡大することができるので、デバイス特性の優れた半導体材料を供給できる。

#### 4. 第4の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

前述の通り、R-OSFの現象として、単結晶育成の引き上げ速度を速くするとリング径は外側へ連続的に拡大し、遅くすると収縮して小さくなり消滅することは知られている。ここで、前記図2に示した引き上げ速度変化に基づくR-OSFの分布を見れば、V字をしている。そして、前記図3に示すように、R-OSFに接して内外の狭い範囲に無欠陥領域があることから、このV字の形態をできるだけ上開きに、可能なら水平にして、その時のR-OSFがウェーハ内の適当な位置に来る育成条件を見出すことができれば、欠陥の極めて少ないウェーハを採取し得る単結晶ができるはずで



ある。R-OSFの位置は、上記の引き上げ速度の他、凝固後の冷却速度ないしは引き上げ軸方向の温度勾配も大きく影響するとされている。

そこで、第4の高品質シリコン単結晶の検討に当たっては、引き上げ中の単結晶の冷却について、単なる自然放冷ではなく、冷却条件を制御して凝固後の単結晶内部の温度分布を積極的に変えることに着目した。ただし、引き上げ育成中の単結晶内部温度分布は実測困難なので、伝熱解析シミュレーション法により、計算で求めることにした。

図25は、引き上げ中の単結晶内部の温度分布を模式的に説明する図である。通常、引き上げ中の単結晶は表面から冷却されるので、図25(a)に示すように内部よりも表面の方が温度が低下する。すなわち垂直の引き上げ軸に対し水平であるウェーハ面を考えれば、中央部の温度が高く周辺部が低い。凝固がほぼ熔融液面に等しい水平面で進行しているとすれば、凝固直後の水平面における温度は中心部も外周面部も同じ筈なので、育成中単結晶の固液界面から少し離れた位置における引き上げ軸と平行な垂直方向の温度分布を考えると、中心部の温度勾配よりも、外周面部の温度勾配の方が大きくなっている。

これに対し、引き上げ中の単結晶表面の冷却方法を変え、単結晶内部が通常とは違った温度分布となるようにして、種々異なる条件で単結晶を育成し、これから採取したウェーハの欠陥の分布を調査したところ、次のようなことが明らかになった。

(i) 単結晶の中心部の温度が凝固直後(1412℃)から1250℃までの冷却の過程で、単結晶内部の温度分布を変えると、R-OSFは外径は同じでもその幅を広くすることができる。

(ii) R-OSFの幅が広がると、そのすぐ外側の酸素析出促進領域および無欠陥領域の幅も広がる。

(iii) R-OSFの幅を広げる結果をもたらす引き上げ中の温度分布は、単結晶引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、結晶中心部よりも外周

面部の方が小さいこと、すなわち図25(b)に示すように、結晶内水平面  
ないしはウェーハ面で中心部よりも周辺部の方が温度が高いことである。

(ix) 垂直方向の温度勾配を、結晶中心部よりも外周面部の方が小さく  
なるようにするためには、ホットゾーン、すなわち引き上げ中の単結晶  
5 部分における冷却方法を変えなければならないが、欠陥の少ない単結晶  
を得るためには、単結晶全体の垂直方向の温度勾配を従来より大きくし  
て、引き上げ速度を速くすることも実現させる必要がある。

前述のように、デバイス製造工程の低温化および結晶の低酸素化に伴  
って、R-OSFの存在は必ずしも重要問題ではないとしても、その位置を知  
10 ることは単結晶の育成条件を定めるのに一つの指針となる。そこで、R-  
OSFの位置と引き上げ中の結晶内温度分布との関係から、無欠陥領域をで  
きるだけ広げる育成条件を選定することとした。その場合、R-OSFの幅が  
変化するので、得られた単結晶から採取したウェーハにて検出できるR-  
OSFの外径を測定した。このようにして、R-OSFの外径と、単結晶引き上  
15 げ中の結晶内温度分布とが欠陥分布におよぼす影響を明らかにすることが  
でき、本発明の第4の高品質シリコン単結晶を完成するに至った。

すなわち、第4の高品質シリコン単結晶の製造方法は、育成時の単結  
晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ  
軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、  
20 かつ中心部では2.6℃/mm以上であり、そしてリング状酸化誘起積層欠陥  
の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育  
成することの特徴としている。

冷却時の温度分布を変えるとなぜ無欠陥領域が拡大するのか、その理  
由については次のように考えられる。まず、単結晶育成の引き上げ時、  
25 熔融液は凝固して固体結晶に変化していくが、ランダムな原子配列の液  
相から整然と原子が配列する固相に移行するため、その固液境界面近傍  
の固相には有るべき原子の欠けた空孔や、余分のSi原子が原子の結晶

格子配列の間に入り込んだ格子間原子が大量に存在する。原子間間隔の大きい液体が固体に変化するので、凝固直後は格子間原子よりも原子が欠けた状態の空孔の方が多いと推定される。引き上げにより凝固して単結晶になった部分が固液界面から離れるにつれて、原子や空孔の移動や  
5 拡散、あるいは空孔と格子間原子の合体などによってこれらはどんどん消失し、整然とした原子配列となっていくが、どうしても多少は残存することになる。

凝固の過程で取り込まれた空孔と格子間原子とは、数としては空孔の方が多く、そして高温の間かなり自由に結晶内を動き回ることができ、  
10 その移動速度または拡散速度は、空孔の方が格子間原子より速い。そしてこれらの空孔や格子間原子は次のように、主として温度勾配に基づく拡散、表面への拡散、および合体などの過程で消失し低減していくと考えられる。

まず、高温の結晶中の空孔や格子間原子の飽和限界濃度は、いずれも  
15 温度が低いほど低下する。このため、同じ量存在していたとしても、実質的な効果として温度の低い方が濃度としては高く、温度の高い方は濃度が低いことになる。育成中の単結晶には垂直方向に温度勾配があり、この温度の違いによる実質的濃度差のため、低温側から高温側、すなわち育成されつつある単結晶の上方から固液界面の方向への拡散が起きて  
20 おり、温度が低下するほど空孔や格子間原子の数は低減していく。そして、空孔は結晶格子を構成する原子が欠けた状態であり、格子間原子は原子が余計に存在する状態なので、この二つがぶつかれば、お互いに相補い合体して消失し、完全な結晶格子となる。

育成中の結晶の垂直軸方向の温度勾配は、引き上げ速度が変わっても  
25 ほとんど変化しない。すなわち、温度勾配が同じであれば空孔の固液界面方向へ拡散していく時間当たりの量が同じなので、引き上げ速度が速くなると、過剰の空孔が取り残された状態で温度が低下していき、表面

への拡散や合体による消失が進んでも、これが結晶内に欠陥となって痕跡を残す結果となり、赤外線散乱体の原因になると考えられる。一方、引き上げ速度が遅い場合、空孔の拡散消失は十分進むが格子間原子は空孔よりも拡散速度が遅いため、これが取り残されたまま温度が低下して転位クラスターの原因となる。このように、前記図2において引き上げ速度が速い場合の欠陥は赤外線散乱体が主となり、引き上げ速度が遅い場合には転位クラスターが主となるのは、このような理由によると考えられる。

しかし、その中間の引き上げ速度の場合、例えば、前記図3に示すように、中心部には赤外線散乱体欠陥、外周近くには転位クラスター欠陥が主として分布し、その間の部分にはR-OSF、酸素析出促進領域、および無欠陥領域がある。通常の単結晶引き上げ育成方法の場合、図25(a)に示したように単結晶の中心部より表面部の方が垂直軸方向の温度勾配は大きい。このことは、温度勾配に基づく拡散が表面部では中心部より速く進み、空孔の方が拡散速度が速いので、引き上げ速度が遅くなると格子間原子の濃度が相対的に大きくなり、転位クラスター欠陥が現れるようになる。この時点において、温度勾配の小さい中心部ではまだ空孔が相対的に多く存在し、その結果、赤外線散乱体欠陥となって残存する。そしてそれらの中間部では、空孔と格子間原子の数がバランスし、この二つが合体して単結晶の欠陥の原因となるものが消失してしまうので、無欠陥領域ができると考えられる。OSF生成の原因は、酸素析出物が核になるためとも言われており、R-OSFに接して酸素析出促進領域が存在することも、これを裏付けている。

このようにして、空孔や格子間原子の移動が容易な、すなわち温度が高く拡散速度が大きい時期に、空孔と格子間原子の数がバランスする位置にて無欠陥領域が発生するとすれば、引き上げ速度が速ければ空孔の拡散低減が不十分でバランスする位置が外側に移動し、引き上げ速度が

遅くなれば、空孔の量が減ってバランス位置が中心部に近くなり、外周近くの部分での転位クラスター欠陥発生部分が増加するのであろう。ここで、空孔と格子間原子の数がバランスする位置よりも、多少空孔が多い場所に空孔を消費する形で酸素析出が起こりやすいとすれば、無欠陥領域の内側に隣接する部分にて酸素析出やR-OSFが発生する結果になるのではないかとと思われる。

無欠陥領域の生成原因が空孔と格子間原子の数のバランスによっており、そのバランスは、上述のように凝固直後の高温域での垂直方向の温度勾配により支配されたとすれば、無欠陥領域の拡大には、引き上げ中の単結晶における垂直軸方向の温度勾配が、中心部外周表面部とで等しくなるようにして、引き上げ速度を調整すればよいと考えられる。しかし実際には、温度勾配を全く同じにすれば、中心部の赤外線散乱体がほぼ消失する条件で、ウェーハの周辺部に転位クラスターが現れる傾向があり、ウェーハ全体としてのGrown-in欠陥を低減させるには狭い条件で育成しなければならない。これは、空孔や格子間原子はいずれも結晶の表面にまで達すると消失してしまうので、単結晶の表面に近い部分ではこれらの濃度が低く、内部から表面への水平方向の濃度拡散が起きているためと考えられる。この場合も、空孔の方が拡散速度が速いため格子間原子の濃度が相対的に増加して、表面部に転位クラスターを発生させる傾向となる。したがって、中心部よりも表面部の垂直方向温度勾配を小さくしてやれば、空孔の表面への拡散による消失を補うことができ、表面近くでの転位クラスター発生を抑止できるのである。

第4の高品質シリコン単結晶の製造方法を単結晶育成に適用する場合、単結晶が凝固後1250℃に冷却するまでの温度範囲にて、結晶内温度分布を制御する。1250℃までとするのは、これを下回る温度にまで冷却されると、温度分布の制御による無欠陥領域拡大の効果が得られなくなるからである。

育成中の凝固後1250℃に冷却するまでの温度範囲における単結晶中心部の垂直方向の温度勾配は、2.6℃/mm以上となるようにする。これは、2.6℃/mmを下回るとR-OSFの幅を広げることは困難となり、Grown-in欠陥のない部分を拡大することができなくなるからである。これは、空孔の  
5 単結晶表面方向への拡散よりも、温度勾配による垂直方向の拡散による消失を優先させ、R-OSFの幅を広げるために重要であると考えられる。この温度勾配は、Grown-in欠陥の発生抑止の点では大きくてもかまわないが、冷却手段をより一層強化する必要がある、その上短距離での収縮による歪みのため、好ましくない転位が発生するので、現実には6.0℃/mm  
10 程度までである。なお望ましいのは3.5～4.5℃/mmである。

また、第4の高品質シリコン単結晶の製造方法では、単結晶の引き上げ育成中の凝固点から1250℃まで冷却する部分において、中心軸に平行な垂直方向の温度勾配を、結晶中心部に対して外周面部を小さくする。通常の育成の場合、単結晶引き上げ中のこの温度域においては、外周面部の温度勾配は中心部よりも大きい。すなわち、育成中の単結晶の固液  
15 境界面は、熔融液面とほぼ同じ面上にあり同じ温度であるので、熔融液面から垂直方向に等しい距離にある位置では、中心部に対し外周面部の方が温度が低くなっている。

これに対して、第4の高品質シリコン単結晶の製造方法の場合、外周面部の温度勾配を中心部より小さくするので、熔融液面から垂直方向に等しい距離にある位置では、外周部の温度は中心部より高くなる。言い換えれば、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、引き上げ軸に直交する面上の任意の位置においては、中心部とその位置を結ぶ線上のどの位置よりも小さい、ということである。このように、外周面部  
20 の垂直方向の温度勾配を、中心部より小さくするのは、これによりウェーハ上にて観察されるR-OSFの幅を広くすることができるからである。外周面部の温度勾配が中心部より大きくなると、R-OSFの幅を広げることが

できなくなる。

単結晶から切り出した成長軸と垂直な面、すなわちウェーハ面にて検出されるR-OSFの外径は、育成された結晶の直径の0～60%となる範囲とする。このR-OSFの外径は、育成速度により変化するが、引き上げ中の単結晶の温度条件、または育成中の単結晶のホットゾーンの構成により、同じ外径になる速度は異なる。そこで、育成に使用する設備にて、引き上げ速度を変えてR-OSFの外径の変化を実験的に求め、その外径が上記範囲内となる速度で育成をおこなう。

R-OSFの外径が60%を超える速い引き上げ速度では、単結晶の中心部に赤外線散乱体が生ずる部分が残る。また引き上げ速度が遅くなるとR-OSFの外径は次第に小さくなり、ついには0%となる。0%になった速度よりさらに引き上げ速度を低下させると、転位クラスター欠陥が発生してくるようになる。そこで、R-OSFの外径が、単結晶の直径の0～60%となるような引き上げ速度で育成するものとする。

単結晶引き上げ育成時に、結晶の中心部の垂直方向の温度勾配を2.6℃/mm以上とし、外周面部では中心部より低い温度勾配とするには、引き上げ中の単結晶の上部は放冷ではなく強制的に冷却し、熔融液面から一定の高さまでは表面を保温ないしは加熱しなければならない。上部を冷却することにより、凝固直後の単結晶の中心部は熱伝導で冷却され、その外周部は保温ないしは加熱により内部よりも温度を高くすることができるのである。引き上げ中に単結晶上部を強制冷却するにはどんな方法でもよいが、冷却すべき部位に冷たい雰囲気ガスを吹き付けるとか、冷却した物体を近づける等の手段が適用できる。例えば、単結晶と同軸の水冷円筒で単結晶上部を覆う方法を採用するとすれば、円筒の下端を熔融液面から特定の距離だけあけて設置すると、単結晶の熔融液面から円筒の下端までの間の表面部は、熔融液面からの輻射とルツボ加熱用のヒーターからの熱により保温され、単結晶上部の冷却による熱伝達から同じ

水平位置の中心部は、より温度が低いという状況を実現できる。

その場合の単結晶内部の温度分布は、単結晶表面の温度実測と、伝熱解析シュミレーション法で計算により求める。この伝熱解析の方法は、通常シリコン単結晶育成の際に用いられるシュミレーション法を適用すればよい。その場合、ホットゾーン、すなわち上記の単結晶内部の温度分布を実現するための熔融液面から上の冷却部分の構成を定めてから、育成中の単結晶に熱電対を挿入して温度を実測、あるいは引き上げ中の単結晶表面温度の測定などの方法によってデータを取り補正すれば、さらに正確に温度分布を推定できる。

なお、このように育成中単結晶の垂直方向の温度勾配の分布を制御するために冷却の制御をおこない、R-OSFの外径を60%以下とする場合、とくに冷却を制御しない通常の場合に比して、引き上げ速度を速くしなければならない。このことは、より欠陥の少ない単結晶を、より速い引き上げ速度で育成できることを示している。

第4の高品質シリコン単結晶を評価するため、実施例13、14に基づいて、直径8"φのシリコン単結晶を製造し、R-OSFの形態および結晶欠陥の発生状況について調査した。

#### 4-1. 実施例13

単結晶製造装置を用いて、8インチのシリコン単結晶育成をおこなった。ルツボ内に原料として多結晶シリコン120kgを充填し、その中に結晶の電気抵抗が $10\Omega\text{cm}$ 程度となるようにp型ドーパントのボロンを添加した。図26に、用いた単結晶製造装置の断面の模式図を示すが、この単結晶製造装置には引き上げる単結晶6の上部を冷却するために、下端を密閉し内部を水冷できるようにした2重のステンレス製の冷却用円筒7を、引き上げる単結晶の中心軸と同軸の位置にて上下に移動できるように取り付けてある。8インチのシリコン単結晶に対し、冷却用円筒7の内径は240mmとした。



装置内をアルゴン減圧の雰囲気とし、ヒーター2によりルツボ内シリコンを溶解した後、種結晶を熔融液3に接触させて引き上げ、ネック、ショルダー、ボディに移行した。冷却用円筒7は、その下端の位置を熔融液面から150mmとした。所定単結晶径に達してから、ヒーター2の電流を調整して引き上げ速度を1.5mm/minとして育成を継続し、冷却用円筒7の中にショルダー部が入ったところで、引き上げ速度を下げ始めた。単結晶6の成長にともない、ルツボ内熔融液3は減少していくので、ルツボ1を上昇させて熔融液面は常に同じ位置にあるようにした。単結晶のボディ長さを800mmにまで成長させる間に、連続して引き上げ速度を低下させ、0.5mm/minに達してから、その状態でさらに200mm成長させた後、絞りをおこなって育成を終了した。引き上げ中の単結晶の溶融点から1250℃までの間の温度勾配については、伝熱解析シミュレーション計算の結果、結晶中心部では3.8~4.0℃/mm、外周表面部では3.2~3.7℃/mmであり、引き上げ速度が変化しても、ほとんど変わらなかった。得られた単結晶を、結晶の中心軸に沿って縦方向に切断し、厚さ1.4mmの中心軸を含むスライス片を切り出して、16重量%の硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱し冷却後、X線トポグラフ法により欠陥の分布を調査した。

図27は、実施例13による欠陥分布の調査結果を示す図である。同図は、育成の引き上げ速度に対応させた欠陥分布を模式的に示したものである。通常の、単結晶中心軸に対し垂直な面のウェーハを採取したとすれば、引き上げ速度が、0.87mm/minでR-OSFの外径は結晶直径の60%となり、これより遅い引き上げ速度では小さくなる。この0.87mm/minの速度で引き上げた場合、中心部にR-OSFの内側領域が残存するが、この部分の赤外線散乱体の密度は、従来の方法によるウェーハの1/3以下であった。引き上げ速度が0.85mm/min以下になると、R-OSFはほぼ消失し、さらに0.79mm/minを下回るようになると、単結晶外周部近傍から転位クラスター欠陥が

発生するようになる。

このように、育成中の単結晶の垂直方向の温度勾配が中心部より外周面部の方が低くなるようにして、引き上げの速度を制御することにより、赤外線散乱体欠陥も、転位クラスター欠陥も極めて少ないウェーハの得られる単結晶が育成できることがわかる。

#### 4-2. 実施例14

図26に示す、実施例13で用いた単結晶製造装置により、8インチのシリコン単結晶の育成をおこなった。冷却用円筒およびその設定位置は実施例13と全く同様で、中心部より外周部が小さい同じ温度勾配とし、ショルダー形成後の引き上げ速度は、0.82~0.83mm/minのほぼ一定として、120kgの多結晶シリコンの素材からボディ長1000mmの単結晶を育成した。引き上げ中の単結晶の溶融点から1250℃までの間の温度勾配は、伝熱解析シミュレーション計算の結果では、結晶中心部で3.9~4.0℃/mm、外周表面部では3.3~3.5℃/mmであった。

比較のため、同じ単結晶製造装置を用い、今度は冷却用円筒7を取り去った従来方法での8インチの単結晶育成をおこなった。引き上げ速度は、従来と同様R-0SFが外周部にくるよう、0.47mm/minとした。この場合の育成中単結晶の、溶融点から1250℃までの間の温度勾配は、伝熱解析シミュレーション計算の結果によれば、結晶中心部では2.0~2.1℃/mm、外周表面部では1.8~1.9℃/mmであった。

得られた2種の単結晶について、それぞれ上部、中央部および下部の3カ所から採取したウェーハにより、R-0SFの外径を、実施例13と同様の手法により検出し測定した。また、各ウェーハの中心部、直径の1/2の位置、および外周部の3カ所から採取した試片により、赤外線散乱体欠陥の密度を赤外線トモグラフィ法、転位クラスター欠陥の密度をセコエッチング法にてそれぞれ調査した。さらにこのような欠陥の分布を調査したウェーハに隣接する位置より採取したウェーハにて、所定熱処理等をお

こなった後、デバイスのゲート構造を施工し、25nmの酸化膜厚における初期酸化膜耐压特性（TZDB）を測定し、その良品率を求めた。

表 1 に、これらの調査結果をまとめて示す。赤外線散乱体欠陥および転位クラスター欠陥の密度は、ウェーハの 3 カ所の位置における結果の  
 5 平均値を示している。これから明らかなように、本発明で定める方法にて育成した単結晶から得られたウェーハは、従来の製造方法によるものに比較して、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は少なく、TZDBの良品率が高い品質のすぐれたものとなっている。

表 1

垂直 方向 温度 勾配	単結晶 位置	リング状 OSF 外径比 (%)	赤外線 散乱体 平均密度 (個/cm <sup>3</sup> )	転位クラ スター 平均密度 (個/cm <sup>3</sup> )	初期酸化 膜耐压 良品率 (%)	備考
中心部 大 外周部 小	上	0	0	0	96.4	本 発 明 例
	中	0	0	0	95.2	
	下	0	0	0	95.7	
中心部 小 外周部 大	上	41	$3.4 \times 10^4$	$5.0 \times 10^3$	70.3	比 較 例
	中	38	$2.8 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$	72.1	
	下	40	$3.1 \times 10^4$	$5.3 \times 10^3$	71.5	

以上説明したように、本発明の第 4 の高品質シリコン単結晶、およびその製造方法によれば、CZ 法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質単結晶を、より速い引き上げ速度、すなわちより生産性よく製造することができる。

このようにして得られた単結晶から得られるウェーハは、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できるものである。

5 5. 第5の高品質シリコン単結晶およびその製造方法

CZ法によって融液からシリコンの単結晶を育成する際、固液界面から結晶内に取り込まれた空孔、および格子間Siの拡散挙動から考えて、空孔が過剰の状態では冷却されると赤外線散乱体欠陥となり、格子間Siが過剰の状態では転位クラスター欠陥となるが、空孔と格子間Siがバランスする場合に両欠陥が消失し、その近傍にR-OSFや酸素析出促進領域ができると仮定することができる。この考え方をさらに推し進めれば、前述の特開平8-330316号公報に開示されたように、凝固直後のシリコン単結晶内の引き上げ軸方向の平均温度勾配を、結晶中心部と結晶外周部とでほぼ同じとするか、中心部から外周部の方に向けて徐々に小さくなるようにすればよいことになる。しかしながら、特開平8-330316号公報には、このような結晶内温度分布を単結晶引き上げ育成中に実現させる具体的手段は示されていない。

第5の高品質シリコン単結晶およびその製造方法を検討するに当たり、凝固直後の、シリコン単結晶内部の引き上げ軸方向温度勾配を変えるため、まず育成中結晶の周囲に冷却あるいは保温を目的とした熱遮蔽体等を設置することを調査した。しかし、融液面に異物を接近させるための汚染や、操業に支障を来す等の問題から、必ずしも十分な効果を得ることができなかった。そこで次に、通常単結晶育成の際に適用されている引き上げ中の単結晶およびるつぼの回転について、その速度を変えることによる効果を調査した。その結果、るつぼ、または単結晶、あるいはこれら両方の回転速度を制御し、引き上げ速度を限定することによって、赤外線散乱体欠陥も転位クラスター欠陥も極めて少ないウェーハの得ら

れる単結晶が製造できることが明らかになった。

図28は、引上げられる単結晶の固液界面を模式的に示す図である。引き上げ中の単結晶は、凝固潜熱が単結晶表面から多く放散されるので、内部より表面の方が速く冷却される。このため、表面より内部の方が温度が高く、通常、凝固界面ないしは固液界面は、単結晶の中心部の方が表面部より高い上凸状態になる傾向にある。そして、結晶内部の温度分布も引き上げ軸に対し垂直な面上では中心部の方が高い。すなわち、模式的に示せば、図28(a)のようになっている。ここで、固液界面上はシリコンの凝固点温度である一定の温度に保たれているので、そこから単結晶内部の引き上げ軸方向の同じ温度差 ( $\Delta T$ ) の等温線までの間隔を考えれば、中心部の距離 ( $L_c$ ) の方が表面部の距離 ( $L_s$ ) より大きい。すなわち、単結晶中心部の引き上げ軸方向温度勾配  $G_c (= \Delta T / L_c)$  は、単結晶表面部の同方向温度勾配  $G_s (= \Delta T / L_s)$  よりも小さい。

これに対し、単結晶引き上げ直後の冷却条件が同じであるとしたら、図28(b)に示すように、固液界面を単結晶内の等温線より上凸状にしてやれば、 $L_c$  よりも  $L_s$  の方が大きくなり、 $G_c$  を  $G_s$  より大きくできるはずである。そして、凝固直後に  $G_c \geq G_s$  とすることができれば、後で説明するように、前記図2の引き上げ速度変化にともなうR-OSFのV字型分布の上開きの角度を拡大できる可能性がある。そこでこの状態を実現する方法を検討した。

単結晶の引き上げ速度は、速くすると固液界面は上凸状の傾向が強くなる。これは、引き上げ速度が速くなるほど、単結晶中心部の凝固潜熱の逸散が外表面部からの放散よりも遅れ、中心部と周辺部との温度差が大きくなるからである。しかしながら、単に引き上げ速度を速くすることは、上凸状の固液界面が得られたとしても、赤外線散乱体欠陥を増すことになり好ましくない。一方、引き上げ速度が遅くなると、固液界面は上凸状から平坦、さらには下凸状になってくる。これは、引き上げ速度

が低下することにより、結晶固化による潜熱が結晶から放散される時間が確保され、中心部に熱が留まる効果が小さくなり、 $L_s$ を大きくする傾向になるからである。しかしこれもまた単なる引き上げ速度低下では、転位クラスター欠陥が生じてくる。

- 5 単結晶育成中、中心対称性の良い固液界面での温度分布の実現、熱対流に起因する不規則温度変化の緩和、不純物や添加元素の均一化等の目的で、一般には、るつぼは5～15回転分、単結晶は15～30回転／分程度の速度で回転される。るつぼ内の融液は、るつぼの外周からヒーターで加熱されるので、るつぼの側壁近傍では上昇、中心部では下降の自然対流が生じるが、るつぼに回転を与えたとるつぼ内の融液の移動が拘束されることとなる。しかしながら、るつぼの回転は速くすると、上凸状の固液界面が得られ難くなる傾向があり、できるだけ回転速度を遅くするのが望ましいことがわかった。単結晶の回転は、るつぼ内の融液の強制対流すなわちコックラン流を生じさせる。この強制対流は、るつぼの中心での上昇流で、単結晶の中央部に相対的に温度の高い融液が当たり、  
10 それから周辺部へと流動していくので、固液界面の中央部の温度をより高め、上凸傾向を強める。

- このようにして、R-OSFの外径が十分小さくなる引き上げ速度域にて、るつぼの回転速度、単結晶回転速度を組み合わせ、固液界面が平坦もしくは上凸状となるようにして、図28(b)に示したような温度分布を実現させる。それによって、赤外線散乱体および転位クラスターのGrown-in欠陥の極めて少ないウェーハの得られる単結晶が製造できることが判明した。そこでさらにこれら製造条件の限界を明確にし、第5の高品質シリコン単結晶の製造方法を完成させた。

- 25 その製造方法は、結晶内部に生じるR-OSFの外径が、結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で引き上げることの特徴としている。

この製造方法において、るつぼの回転速度を5回転/分以下、または／  
および単結晶の回転速度を13回転/分以上とするのが望ましい。

ここで、凝固直後の単結晶内部の引き上げ軸方向温度勾配が、結晶中  
心部と結晶外周部とでほぼ同じとなるか、中心部から外周部の方に向け  
て徐々に小さくなる場合、引き上げ速度の適正な選定によって、無欠陥  
領域が拡大する理由について考えてみる。まず、単結晶育成の引き上げ  
時、融液は凝固して固体結晶に変化していくが、ランダムな原子配列の  
液相から整然と原子が配列する固相に移行するため、その固液境界面近  
傍の固相には、有るべき原子の欠けた空孔や、余分のSi原子が原子の  
結晶格子配列の間に入り込んだ格子間原子が大量に存在する。凝固直後  
は格子間原子よりも原子が欠けた状態の空孔の方が多いと推定される。  
引き上げにより凝固して単結晶になった部分が固液界面から離れるにつ  
れて、原子や空孔の移動や拡散、あるいは空孔と格子間原子の合体など  
によってこれらは消失し、整然とした原子配列となっていくが、温度の  
低下による移動や拡散の速度減退により、多少は残存することになる。

凝固の過程で取り込まれた空孔と格子間原子とは、数としては空孔の  
方が多く、高温の間はこれらはかなり自由に結晶内を動き回ることがで  
き、その移動速度または拡散速度は、空孔の方が格子間原子より速いと  
考えられる。ここで、高温の結晶中に存在し得る空孔や格子間原子の飽  
和限界濃度は、いずれも温度が低いほど低下してくる。このため、同じ  
量存在していたとしても、実質的な効果として温度の低い方が濃度とし  
ては高く、温度の高い方は濃度が低いことになる。育成中の単結晶には  
垂直方向に温度勾配があり、この温度の違いによる実質的濃度差のため、  
低温側から高温側、すなわち育成されつつある単結晶の上方から固液界  
面の方向への温度勾配に逆行する拡散が起きており、温度が低下するほ  
ど空孔や格子間原子の数は低減していく。空孔は結晶格子を構成する原  
子が欠けた状態であり、格子間原子は原子が余分に存在する状態なので、

この二つがぶつかれば、お互いに相補い合体して消失し、完全な結晶格子となる傾向がある。

育成中の結晶の垂直引き上げ軸方向の温度勾配は、ホットゾーンすなわち引き上げ中単結晶の冷却部分の構造が同じであれば、引き上げ速度  
5 が変わってもほとんど変化しない。そして、このような空孔と格子間原子の拡散や合体消失は、凝固点(1412°C)から1250°C前後までの温度範囲にて活発に進行し、それ以下の温度でも速度は遅くなるが拡散による合体消失は進行していくと推定される。同一温度域で温度勾配が同じ場合、温度勾配に逆行して固液界面方向へ拡散する時間当たりの空孔量はほぼ  
10 同じなので、引き上げ速度が速くなると、格子間原子に比し過剰の空孔が、取り残された状態のまま温度が低下していく。そして表面への拡散や合体による消失がさらに多少進んだとしても、これが結晶内に欠陥となって痕跡を残す結果となり、赤外線散乱体の原因になると考えられる。これは、前記図2の引き上げ速度が大きい部分に相当する。一方、引き  
15 上げ速度が遅い図2の下方に相当する場合、空孔の拡散消失は十分進むが、格子間原子は空孔よりも拡散速度が遅いため、相対的に空孔が不足になった状態で温度が低下し、最終的に余った格子間原子が転位クラスターになる。このようにして引き上げ速度が速い高速育成単結晶部分の欠陥は赤外線散乱体が主となり、引き上げ速度が遅い低速育成単結晶側  
20 には転位クラスターが主となるが、その中間部分からのウェハーには、両方の結晶部分が存在したものとなる。

通常の単結晶引き上げ育成方法の場合、凝固直後では図28(a)で説明したように、中心部の温度勾配 $G_c$ よりも、表面部の温度勾配 $G_s$ が大きい。すなわち、温度勾配に基づく拡散により空孔や格子間原子の濃度低下が  
25 表面部では中心部より速く進む。ただし、空孔の方が格子間原子よりも拡散速度ははるかに速いので、引き上げ軸に垂直なウェーハ面上においては、空孔の濃度は結晶内の等温線に近い濃度分布となるのに対し、格



子間原子は引き上げ軸に垂直な面上では、ほぼ同程度の濃度分布に留まっている。さらに、空孔や格子間原子としての欠陥は、結晶表面に到達すると消失するので、表面部分の濃度が低く、温度勾配による拡散の他に表面方向への濃度勾配による拡散も起きている。

- 5 図29は、引上げられる単結晶における中心部および表面部の温度勾配並びに空孔および格子間原子の濃度の関係を説明する図である。上述した通常の単結晶引き上げ育成方法の場合の関係を模式的に示すと、図29(a)のようになっていると推定される。空孔と格子間原子との間に濃度分布の差があったとしても、引き上げ速度が速ければ、空孔の方が過剰で
- 10 全体に赤外線散乱体欠陥が発生しやすい高速育成単結晶となり、引き上げ速度が遅ければ、格子間原子が過剰となり全体が転位クラスターの発生しやすい低速育成単結晶になる。

- しかし、その中間の引き上げ速度の場合、空孔の濃度と格子間原子の濃度が接近した状態で温度が低下するが、引き上げ軸方向の温度勾配と
- 15 拡散速度の相違のため、それぞれの濃度分布が異なるので、図29(a)の中間部として示したように、格子間原子に対し単結晶中心部では空孔が過剰となり、表面に近い部分では空孔が不足する状態となる。すなわち、前記図3に示したような、中心部には赤外線散乱体欠陥、外周の表面近くには転位クラスター欠陥が主として分布した結果になる。そして表面
- 20 部と中心部の中間の部分では、空孔と格子間原子の数がバランスし、この二つが合体してして消失してしまうため、高速育成単結晶または低速育成単結晶に発生するいずれのGrown-in欠陥も存在しない無欠陥領域ができ、ほぼ同じ場所にR-OSFが現れる。OSF生成の原因は、酸素析出物が核になるためであり、R-OSFに接して酸素析出促進領域が存在することも、
- 25 これを裏付けているようである。R-OSFや酸素析出促進領域には、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は存在しないが、酸素析出物が析出する際、空孔などはこれらの析出核になると考えられており、

これらの領域では空孔が多少残っても、酸素析出により消失させられてしまうのではないかと思われる。このように、単結晶直径方向の濃度分布として、空孔の方が格子間原子よりも中心部と表面部との差が大きいことが、引き上げ速度の低下とともに、R-OSFや無欠陥領域の径が小さくなる、図3のV字型分布をもたらす原因と推定される。

以上のように、無欠陥領域の生成原因が空孔と格子間原子の数のバランスによっており、そのバランスは、上述のように凝固直後の高温域での垂直方向の温度勾配により支配されるとすれば、無欠陥領域の拡大には、引き上げ中の単結晶における引き上げ軸方向の温度勾配の大きさが、引き上げ軸に対する垂直面内、すなわちウェーハ面内で等しくなるようにして、引き上げ速度を調整すればよいと考えられる。ただし、この温度勾配に基づく拡散の他に、結晶表面方向への拡散があり、引き上げ軸方向温度勾配を中心部と表面部とで同一にすれば、表面部での空孔濃度が低下しすぎるので、表面部の引き上げ軸方向の温度勾配を中心部より小さくする方が望ましい。

第5の高品質シリコン単結晶では、引き上げ速度をR-OSFがウェーハ中心側に位置するよう遅くした上で、この引き上げ軸方向の温度勾配を、単結晶中心部と表面部とで同等か、表面部をやや小さくする方法として、固液界面の形態を平坦もしくは上凸状とする。このようにして、図29(b)に示すように、空孔の濃度分布はより平坦化して格子間原子の濃度分布に接近し、引き上げ速度を選定することによって、無欠陥領域の拡大された単結晶が得られるのである。

第5の高品質シリコン単結晶の製造方法では、ウェーハにて観察されるR-OSFの外径が結晶の直径の0～60%となる速度で引き上げる。その際、育成中単結晶の凝固点から約1250℃までの温度範囲の部分における引き上げ軸方向の平均温度勾配が、単結晶中心部と表面部とで同等となるようにするか、中心部よりも表面部の方を小さくすることにより、赤外線

散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥を極めて少なくしたシリコン単結晶の製造方法である。引き上げ速度をこのように低くすると、通常、固液界面は平坦から下凸傾向になりがちであるが、上記の結晶内温度分布を得るためには、育成中単結晶の固液界面の形状を平坦もしくは上凸形状にさせる必要がある。

第5の高品質シリコン単結晶の製造方法において、単結晶育成時の引き上げ速度は、ウェーハ上で観察されるR-OSFの外径が、単結晶の直径の0～60%の範囲であることとする。このR-OSFの外径は、引き上げ速度により変化し、引き上げ中の単結晶の温度条件、または育成中の単結晶のホットゾーンの構成により、同じ外径になる速度は異なる。そこで、育成に使用する設備にて、引き上げ速度を変えてR-OSFの外径の変化を実験的に求め、その外径が上記範囲内となる速度で育成をおこなう。

R-OSFの外径が60%を超える速い引き上げ速度では、単結晶の中心部に赤外線散乱体が生ずる部分が残る。また引き上げ速度が遅くなるとR-OSFの外径は次第に小さくなり、ついには0%となる。0%になった速度よりさらに引き上げ速度を低下させると、転位クラスター欠陥が発生してしまう。そこで、R-OSFの外径が、単結晶の直径の0～60%となるような引き上げ速度で育成するものとする。このような引き上げ速度の具体的な数値範囲は、使用する単結晶製造装置の構造、ことにホットゾーンの構造により異なるので、実際に単結晶育成をおこない、その単結晶からウェーハを採取してR-OSFを観察して選定するのが望ましい。

固液界面の形状は、平坦もしくは上凸状態で引き上げをおこなうものとする。引き上げ育成中においては、固液界面の形状は必ずしも確認できないが、引き上げ途中の中断、あるいは育成後の単結晶の観察から知ることができる。例えば、引き上げ終了後の結晶を縦割り加工し、高酸素濃度の場合には $800^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 16\text{ h}$ の熱処理を行い、低酸素濃度の場合には約 $650^{\circ}\text{C}$ の炉内に投入して $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $900^{\circ}\text{C}$ まで加熱後、20時

間均熱し、その後10℃／分で1000℃に昇温し、その温度で10時間均熱する熱処理を行い結晶中に酸素析出を施す。この後、固液界面の形状を示すストリーションをX線トポグラフを用いて観察することができる。

固液外面の形状を平坦もしくは上凸状とすることにより、凝固直後の単結晶内の引き上げ軸方向温度勾配を中心部よりも表面部を小さくすることができるからである。また引き上げ直後の単結晶表面は、融液面やヒーターからの輻射により加熱され、引き上げ速度が低くなると、中心部の垂直方向温度勾配よりも表面部の温度勾配の方が小さくなることがあるが、その場合には、固液界面は平坦になっていてもよい。

るつぼは、ヒーターからの加熱を均一化させ、所定の形状の単結晶を得るために単結晶育成中は回転させなければならない。しかしながらその回転速度は、本発明においては5 rpm以下とする。これは、るつぼの回転速度を増すと、ウェーハ面全面の極低欠陥化が困難になってくるからである。るつぼの回転はるつぼ内の融液の流動を拘束する。このためその回転数が増し5 rpmを超えると、固液界面が平坦もしくは上凸状態になる融液の流れを阻害すると考えられる。

るつぼの回転速度の効果を比較するため、単結晶製造装置を用い、電気抵抗が10  $\Omega$  cmとなるようにp型ドーパントのボロンを添加した原料のシリコン多結晶120kgを溶融し、8インチの単結晶を育成する際に、るつぼの回転速度を変えて、引き上げ速度を連続的に変化させ、欠陥の分布の変化を調査した。

図30は、ルツボの回転速度を10rpm、3 rpmまたは1 rpmと変化させた場合の欠陥分布を調査した結果を示す図である。同図では、単結晶の回転速度は20rpmの一定とし、シヨルダーを形成させてから、引き上げ速度を0.7mm/minにて約50mm育成させた後、引き上げ速度を0.3mm/minまで連続的に低下させ、ボディ長が約1000mmの単結晶を育成したもので、得られた単結晶中心部の、引き上げ軸に平行な垂直断面における欠陥分布の状

態を模式的に示してある。これから引き上げ速度を変えた場合のウェーハの欠陥分布が推定できる。

図30(a)に示したるつぼの回転速度が10rpmの場合、引き上げ速度を低下させると、R-OSFは外周部から中心部へと移動し、それによって、R-OSFの内側に発生しやすい赤外線散乱体欠陥を低減できるが、今度は外周部分に転位クラスター欠陥が発生してくる。すなわち引き上げ速度をどのように変えても、赤外線散乱体または転位クラスターのGrown-in欠陥の無いウェーハを得ることができない。これに対し、図30(b)に示したるつぼの回転速度が3rpmの場合、引き上げ速度を低下させてR-OSFの外径を小さくすれば、Grown-in欠陥のほとんど存在しないウェーハが得られる。さらに、図30(c)のようになつぼの回転速度を1rpmにすれば、R-OSFの外径を小さくするか無くしてしまう幅広い引き上げ速度範囲で、Grown-in欠陥のないウェーハの得られる単結晶を製造することができる。

以上のように、るつぼの回転速度は5rpm以下とするが、その下限は特には定めず、0rpmであってもよい。

引き上げ中の単結晶は、回転速度を13回転/分以上として回転させなければならない。これは、るつぼの中心部で上昇流、るつぼ壁近傍で下降流の強制対流を十分に生ぜしめるために必要である。この融液の流動によって、るつぼの中心部、すなわち育成中の結晶下面中央部に融液の温度の高い上昇流が当たり、固液界面を上凸状態に維持することができる。単結晶の回転速度が13回転/分を下回ると、ウェーハ面全面にわたって欠陥の少ない単結晶を得ることができなくなる。一方、回転速度が大きくなりすぎると、ウェーハの欠陥の極めて少ない範囲が減少し、結晶の成長速度も低下してくる。これは上昇流が固液界面近傍を通過する速度が速くなりすぎ、界面の十分な上凸状態を実現できなくなるためと考えられる。したがって回転速度は30回転/分までとするのが望ましい。すなわち結晶の回転速度は13回転/分以上とするが、望ましくは15～30

回転／分である。

融液から引き上げられる単結晶の冷却部分、すなわちホットゾーンの構造は、特には規制しない。しかし、凝固から約1250℃までの温度範囲では、単結晶表面部分の引き上げ軸方向の温度勾配は大きくないことが望ましいので、融液面からすぐ上の単結晶表面は、るつぼ壁あるいはヒーターからの輻射熱を特には遮蔽しない構造とするのが好ましい。

#### 5-1. 実施例15

図1に示す単結晶製造装置を用い、結晶回転速度およびるつぼ回転速度を変えて、8インチのシリコン単結晶育成をおこなった。ルツボ内に原料として多結晶シリコン120kgを充填し、その中に結晶の電気抵抗が10Ωcm程度となるようにp型ドーパントのボロンを添加した。

図31は実施例15の調査結果を示す図であるが、育成した単結晶の、引き上げ速度、結晶およびるつぼの回転速度を測定した結果を示している。単結晶の上部、中間部および下部からウェーハを採取し、16重量%の硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱し冷却後、X線トポグラフ法によりOSFリングの位置を観察した。また、赤外線散乱体欠陥の密度を赤外線トモグラフ法、転位クラスター欠陥の密度をセコエッチング法にてそれぞれ調査した。さらに、このような欠陥の分布を調査したウェーハに隣接する位置より採取したウェーハにて、所定熱処理等をおこなった後、デバイスのゲート構造を施工し、25nmの酸化膜厚における初期酸化膜耐圧特性（TZDB）を測定し、その良品率を求めた。

図31に、これらの調査結果をあわせて示す。赤外線散乱体欠陥および転位クラスター欠陥の密度は、ウェーハの任意の5ヶ所の位置における結果の平均値を示している。これから明らかなように、本発明で定める方法にて育成した単結晶から得られたウェーハは、従来の製造方法によるものに比較して、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は少なく、TZDBの良品率が高い品質のすぐれたものとなっている。

以上説明したように、本発明の第 5 の高品質シリコン単結晶およびその製造方法によれば、CZ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質単結晶を、歩留まりよく製造することができる。このようにして製造された単結晶から得られるウェーハは、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の高品質シリコン単結晶およびその製造方法では、単結晶の引上条件によってR-OSFの発生位置を制御することができ、それと同時に転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質単結晶を、歩留まりよく製造することが可能になる。このようにして製造された単結晶から得られるウェーハは、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できる。

したがって、本発明の高品質シリコン単結晶およびその製造方法は、半導体用シリコン単結晶の製造分野において利用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. チョクラルスキー法によって育成されるシリコン単結晶であって、  
リング状の酸化誘起積層欠陥の幅が育成された結晶の半径の8%を超えて、  
5 転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶。
2. チョクラルスキー法によって育成されるシリコン単結晶であって、  
リング状の酸化誘起積層欠陥の幅が育成された結晶の半径の8%を超えて、  
かつ前記リング状の酸化誘起積層欠陥の内径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、Grown-in欠陥が低密度あるいは無いことを  
10 特徴とする高品質シリコン単結晶。
3. チョクラルスキー法によって育成されるシリコン単結晶であって、  
リング状の酸化誘起積層欠陥の発生領域の外径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶。
- 15 4. チョクラルスキー法によって育成されるシリコン単結晶であって、  
リング状の酸素析出促進領域の内径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶。
- 20 5. チョクラルスキー法によって育成されるシリコン単結晶であって、  
リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0~80%の範囲に含まれ、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶。
6. チョクラルスキー法によって引上げられる際に1250℃~1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であ  
25 って、リング状の酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0~60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。
7. チョクラルスキー法によって引上げられる際に1250℃~1000℃の温



度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。

8. チョクラルスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温

5 度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。

9. チョクラルスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶であ

10 って、赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。

10. 育成時の単結晶の1250℃～1000℃の温度範囲の部分において通過時間が7時間以上になるように引き上げ、そしてリング状の酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

11. 育成時の単結晶の1250℃～1000℃の温度範囲の部分において通過時間が7時間以上になるように引き上げ、そして酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

12. 育成時の単結晶の1250℃～1000℃の温度範囲の部分において通過時間が7時間以上になるように引き上げ、そしてリング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

13. 育成時の単結晶の1250℃～1000℃の温度範囲の部分において通過時間が7時間以上になるように引き上げ、そして赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

14. チョクラルスキー法によって引上げられる際に単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上の条件で育成されるシリコン単結晶であって、リング状の酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。

15. 育成時の単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上であり、そしてリング状酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

16. チョクラルスキー法によって引上げられる際に単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で育成されるシリコン単結晶であって、リング状の酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれることを特徴とする高品質シリコン単結晶。

17. 単結晶内部に生じるリング状酸化誘起積層欠陥の外径が、結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる低速にて、育成中の単結晶と融液との固液界面形状が平坦、もしくは上凸になる状態で引き上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

18. るつぼの回転速度を5回転/分以下とすることを特徴とする請求項17に記載のシリコン単結晶の製造方法。

19. 単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする請求項17に記載のシリコン単結晶の製造方法。

20. るつぼの回転速度を5回転/分以下、かつ単結晶の回転速度を13回転/分以上とすることを特徴とする請求項17に記載のシリコン単結晶の製造方法。

⊠ 1

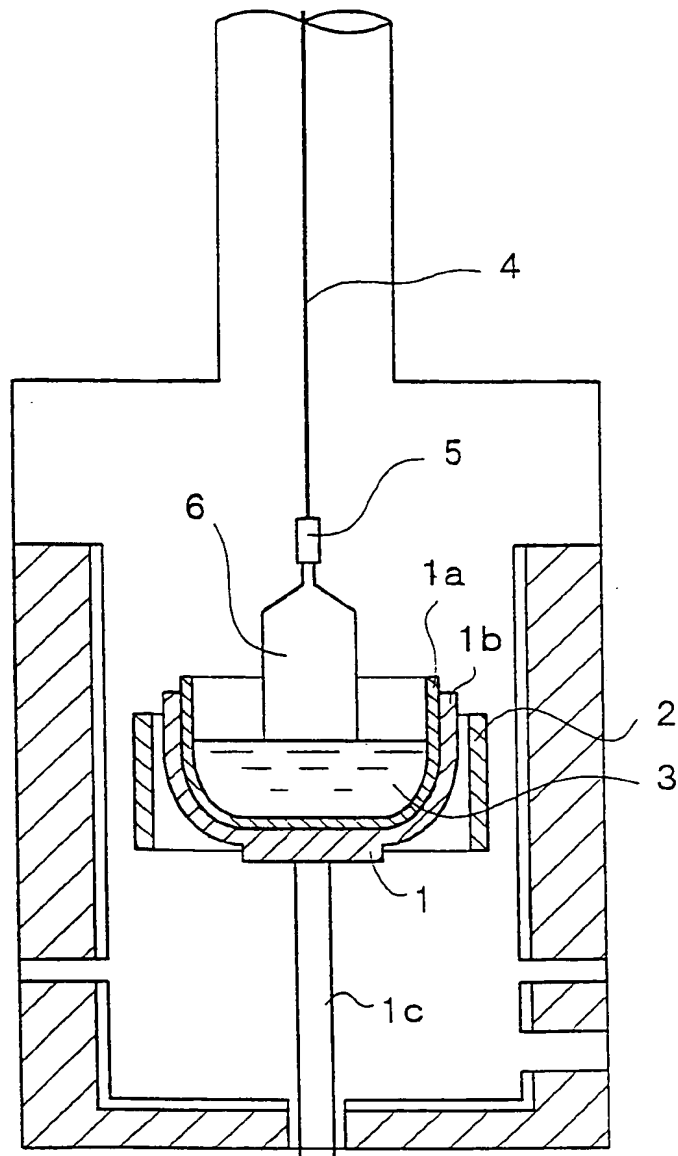


図 2

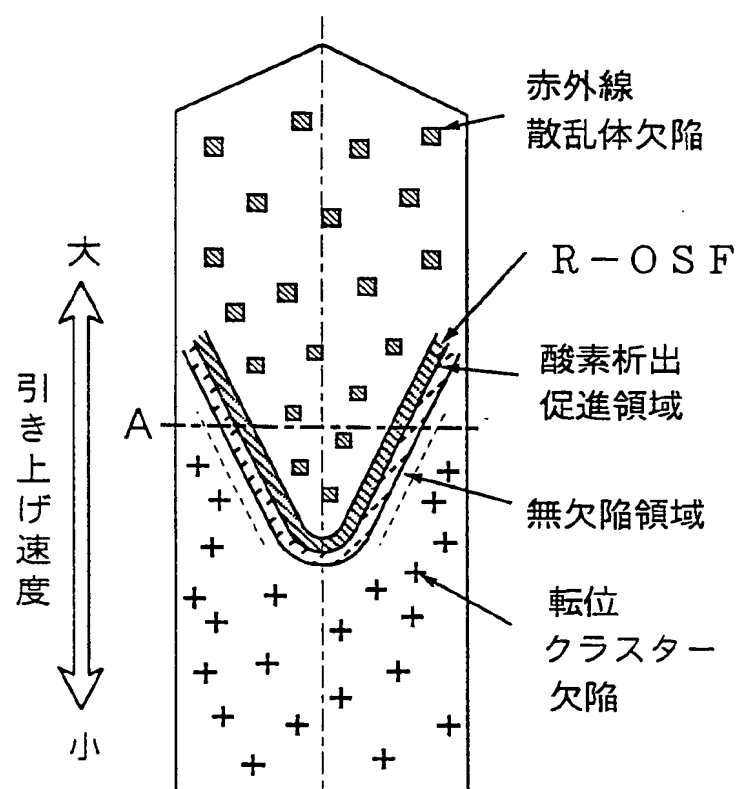
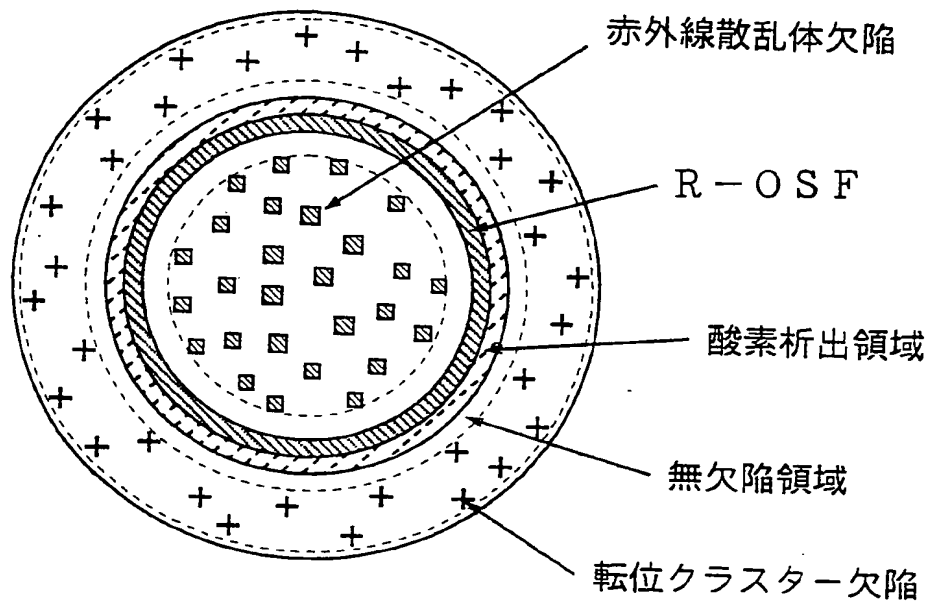


図 3



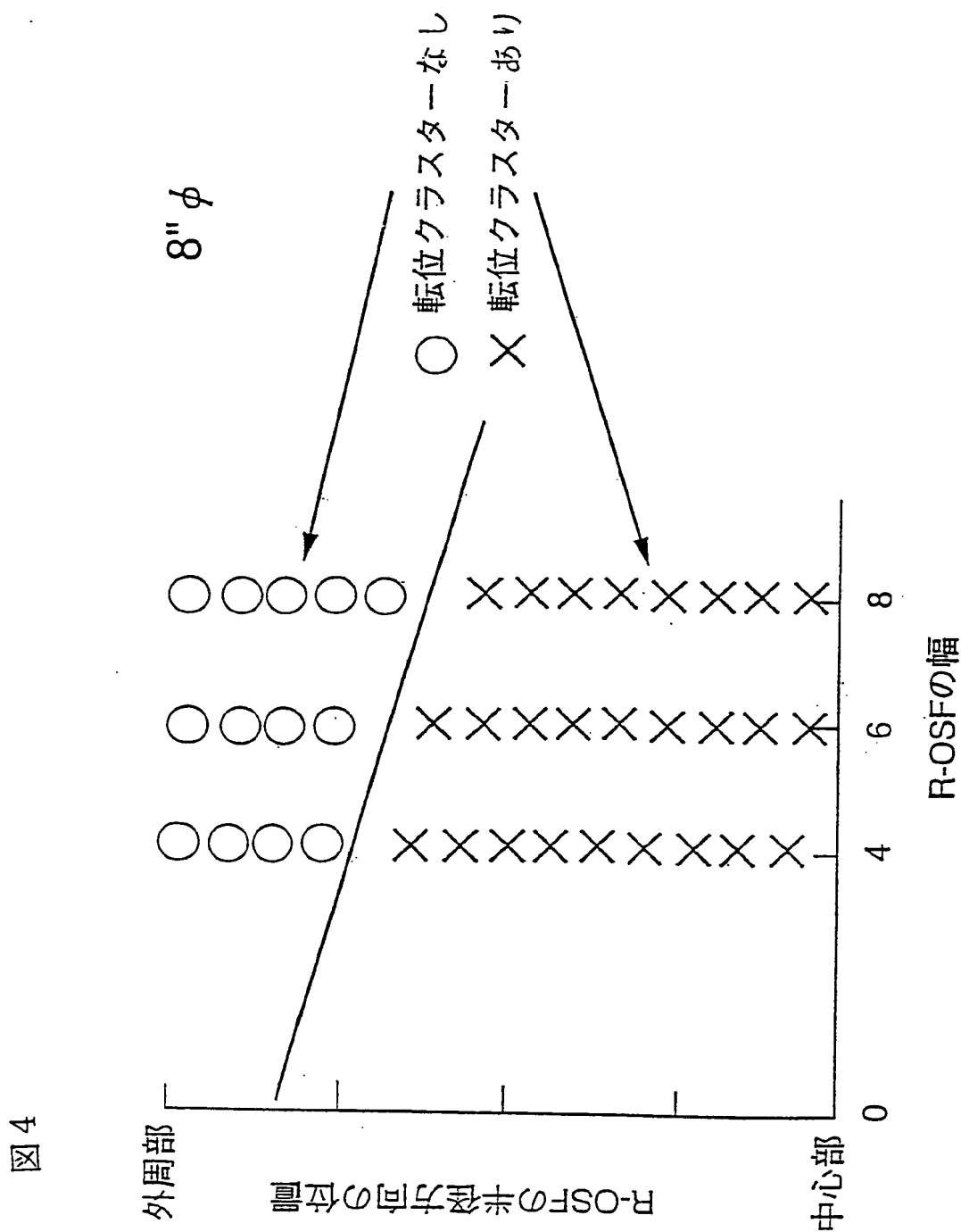


図5

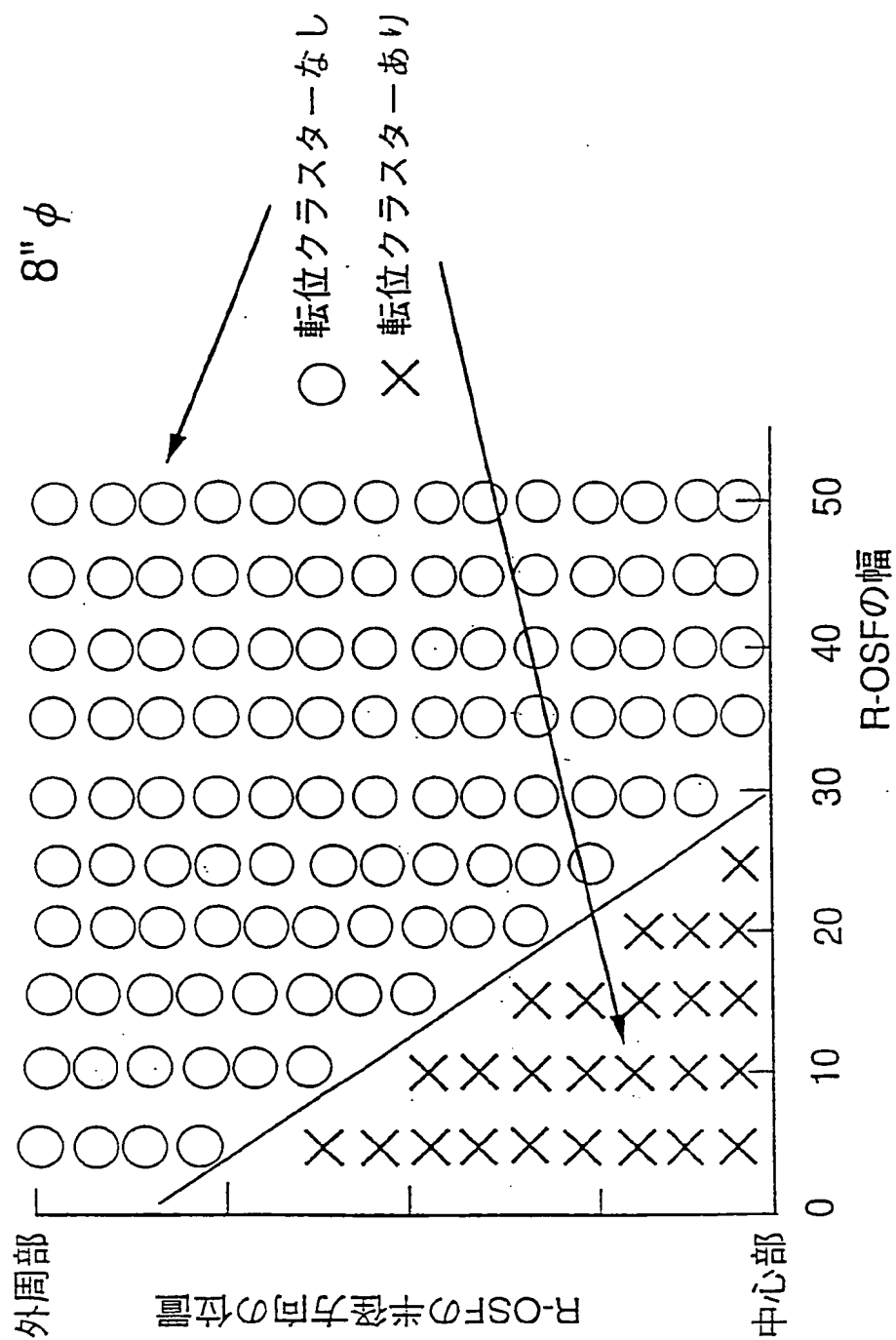


図 6

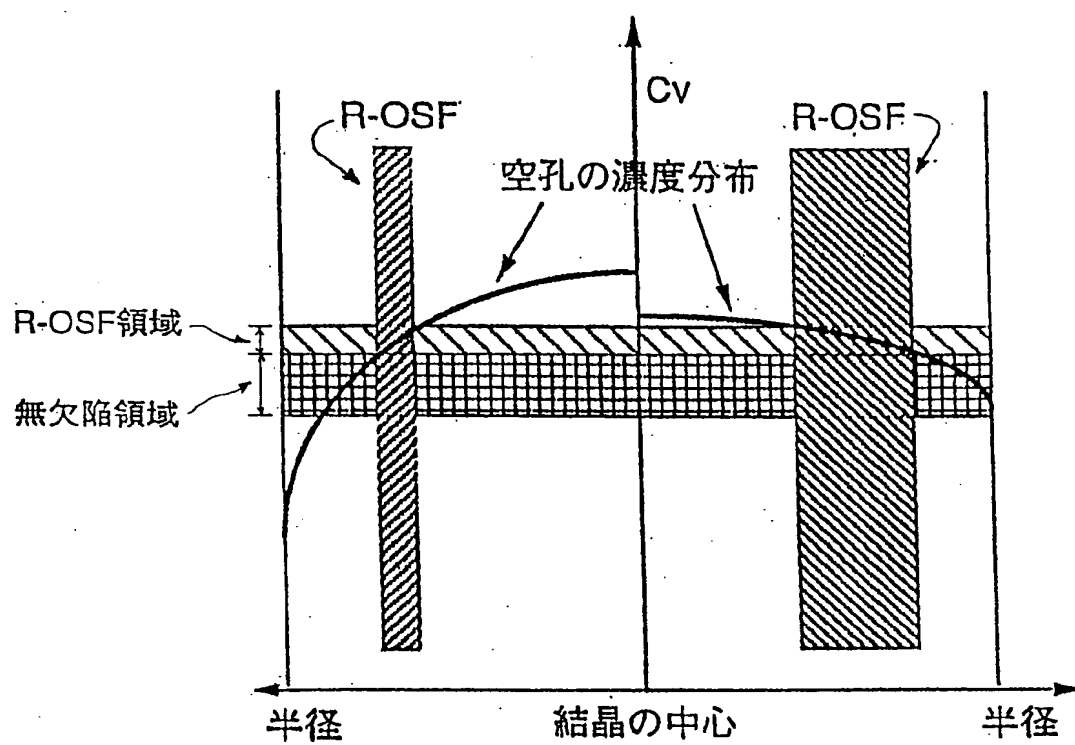




図 7

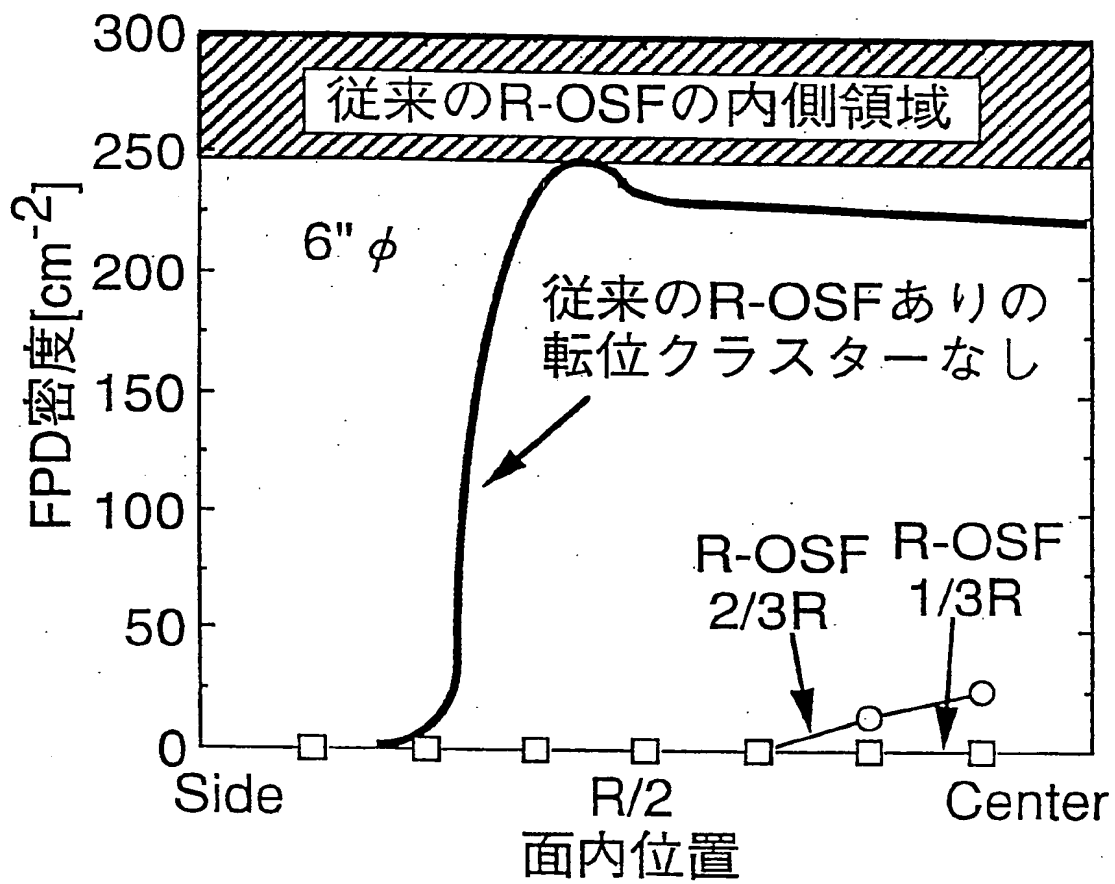


図 8

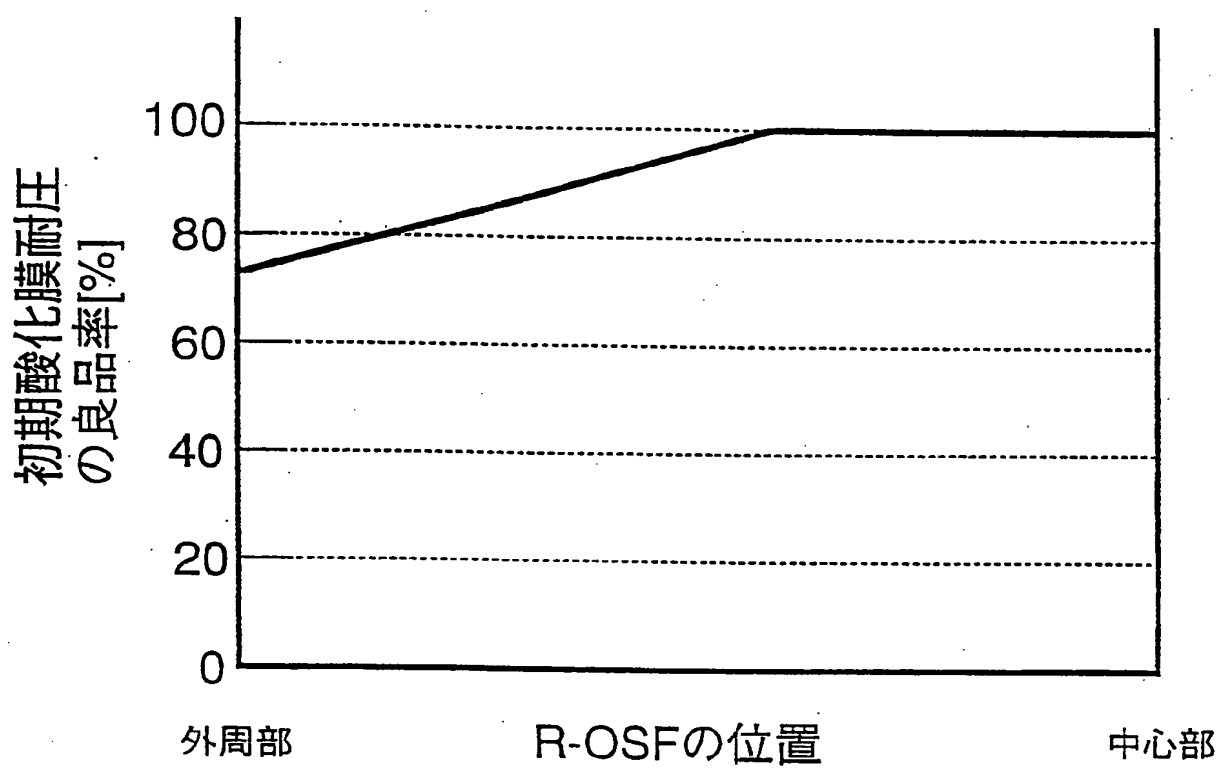


図 9

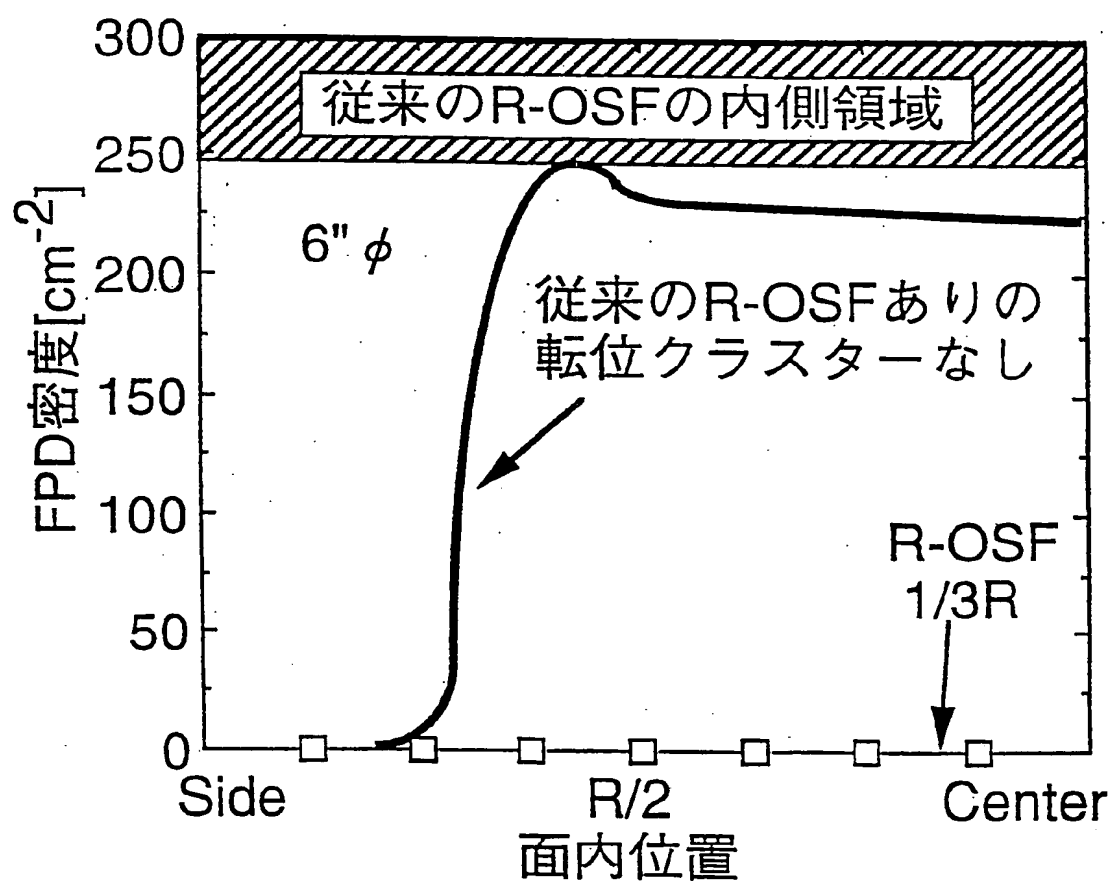


図 10

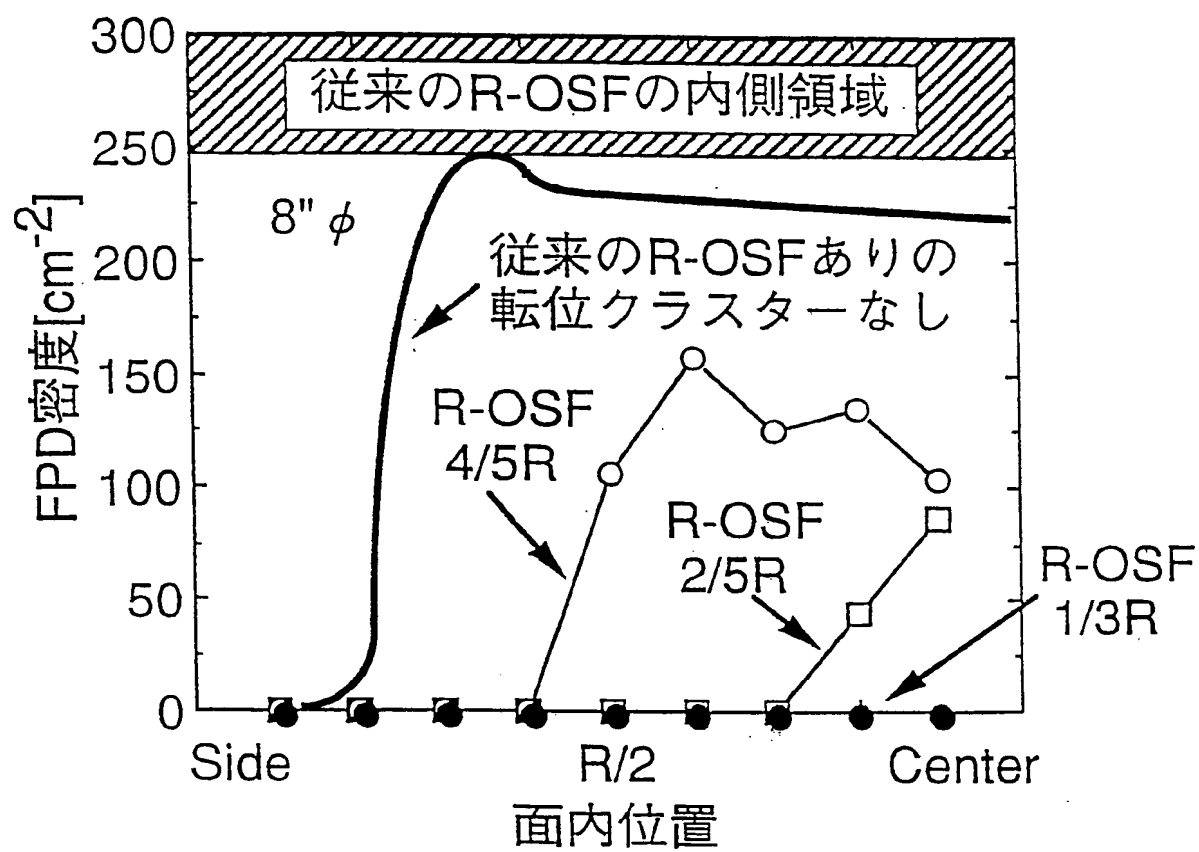


図 1 1

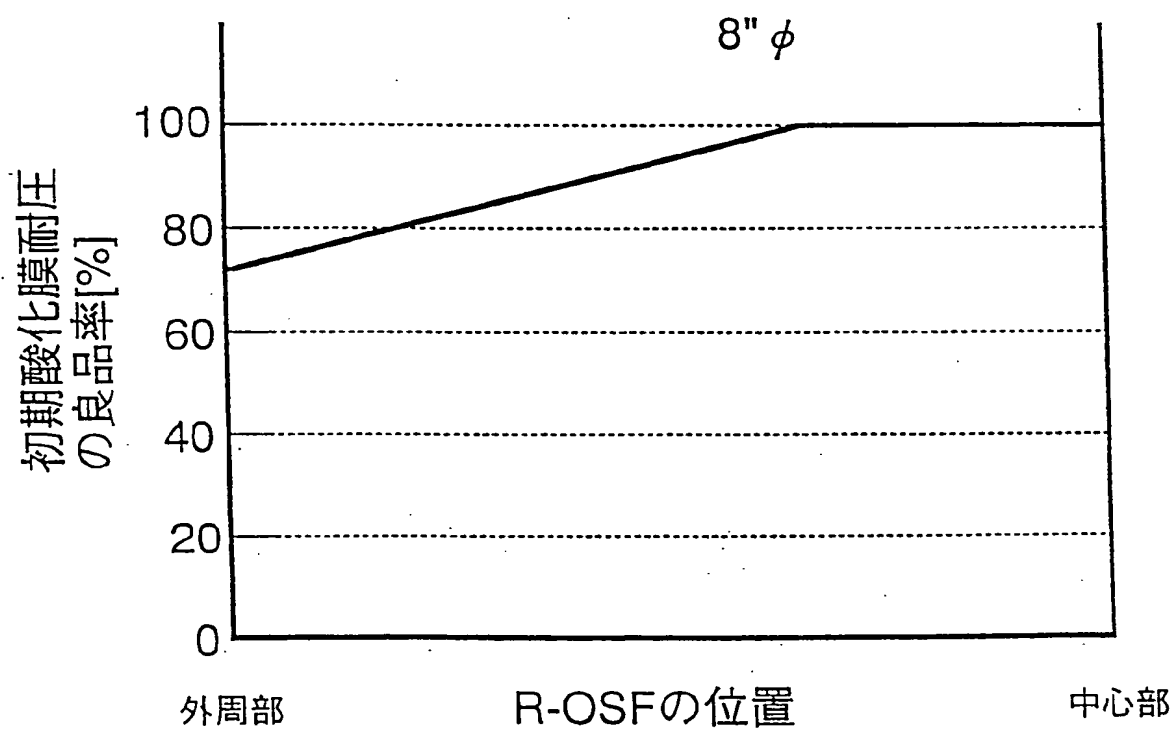


図 1 2

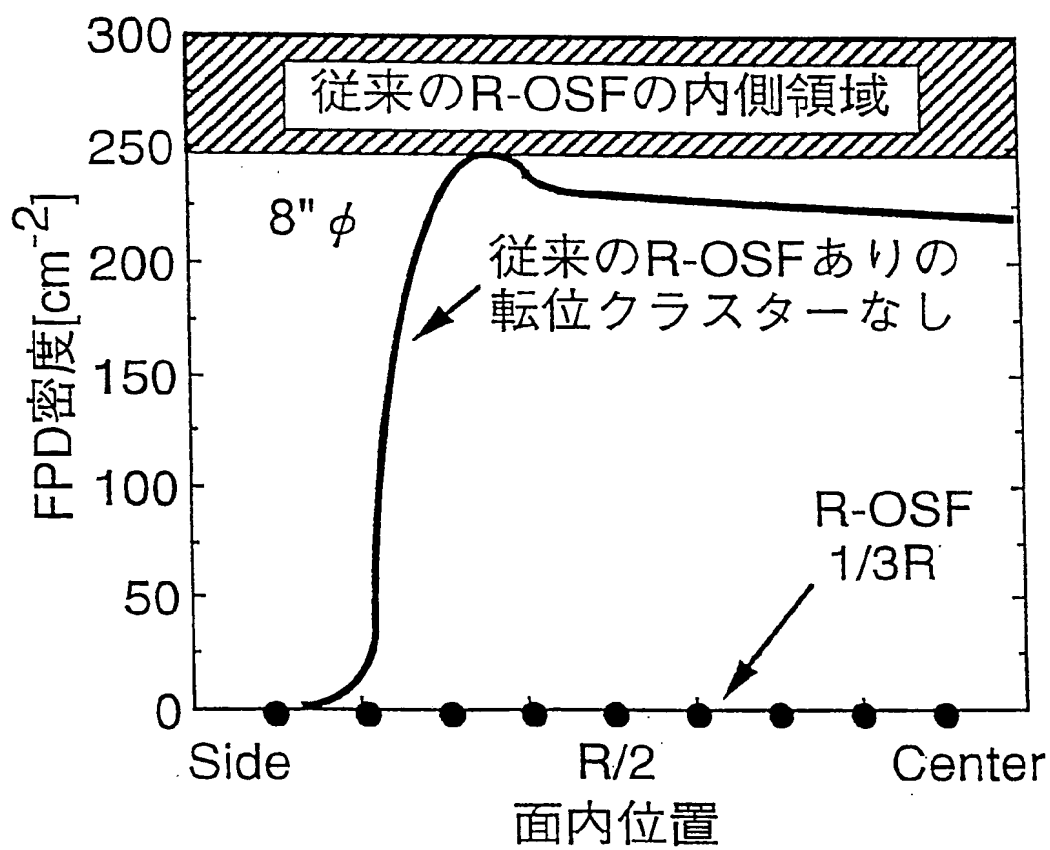


図13

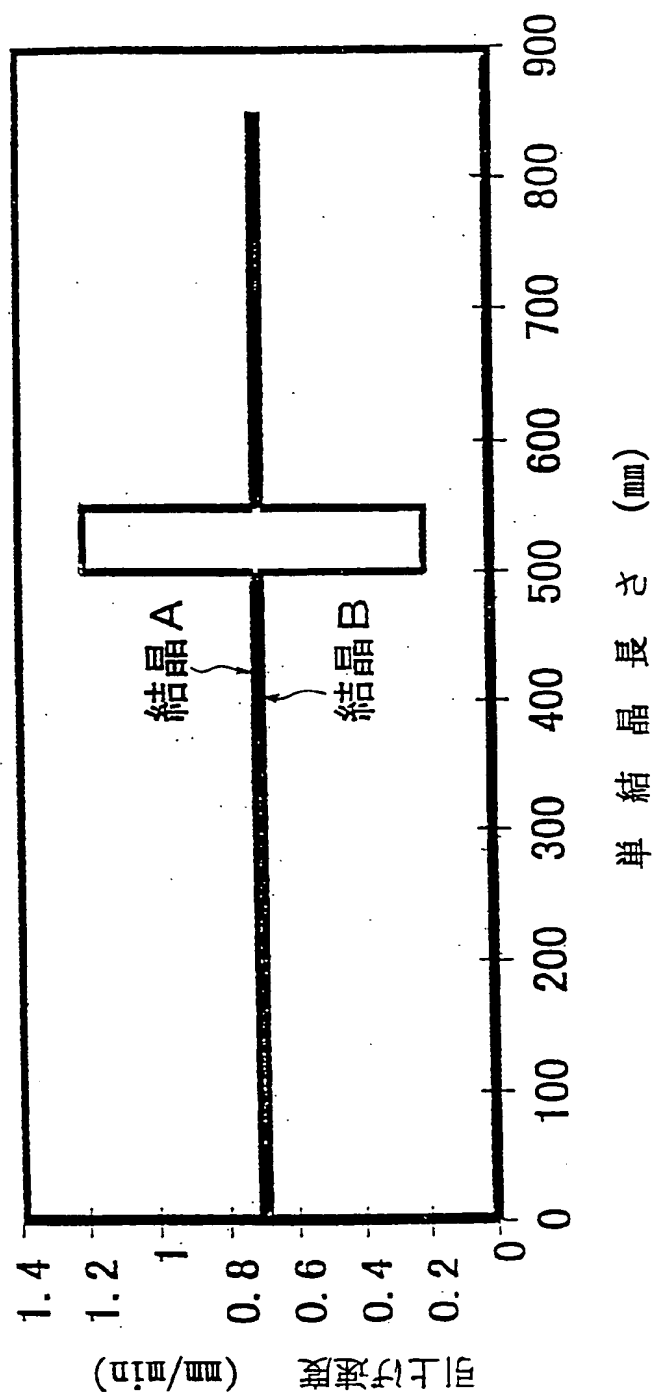


図 14

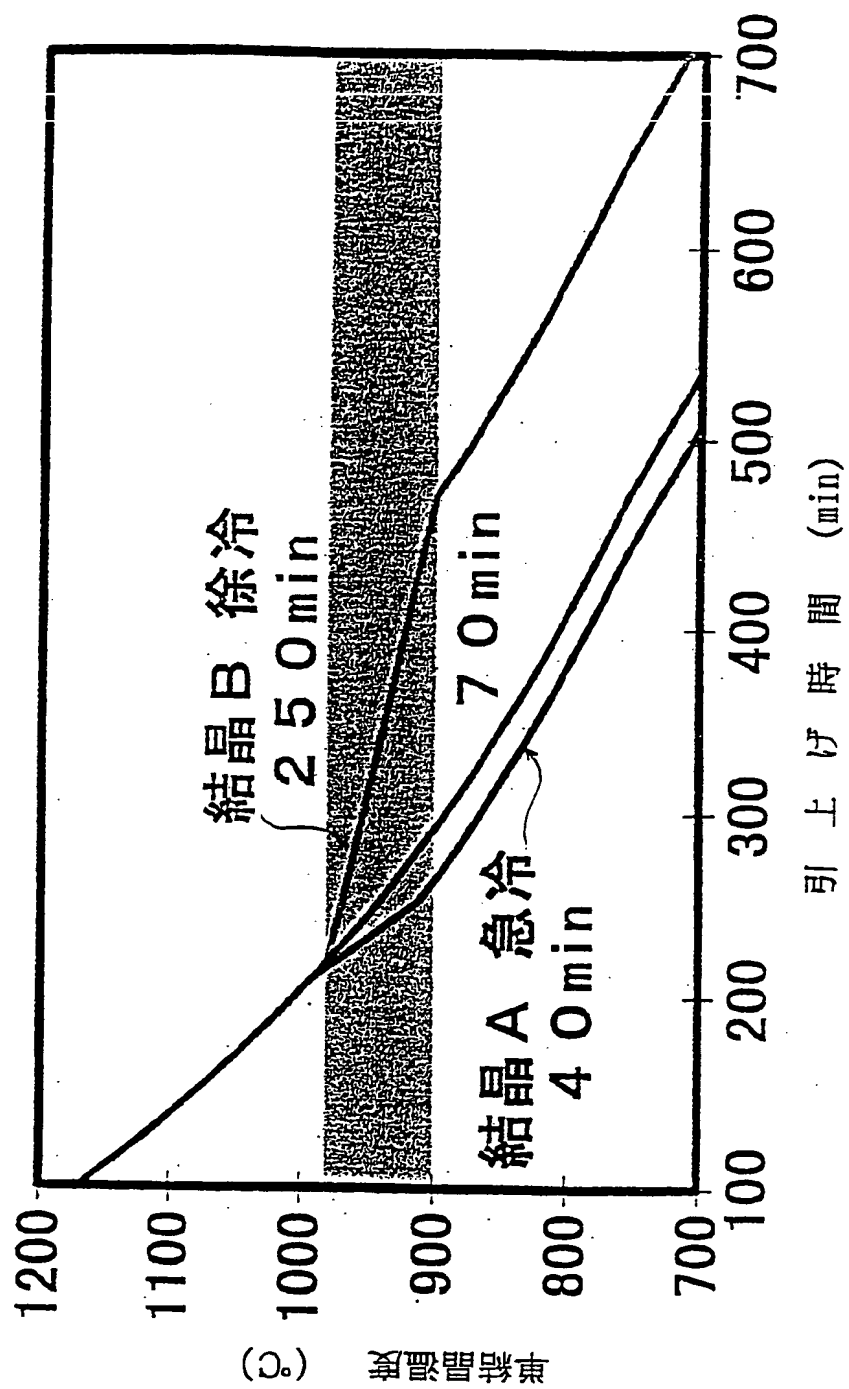




図 15

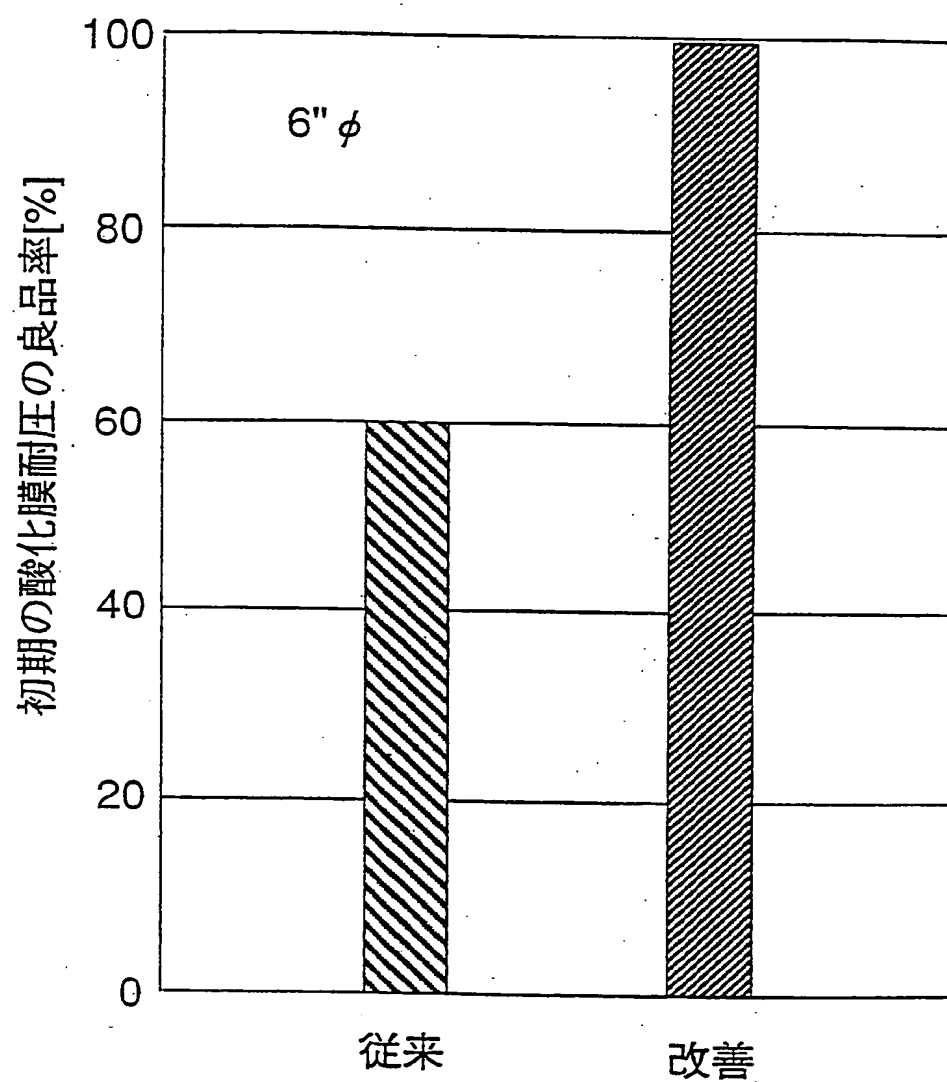


図 16

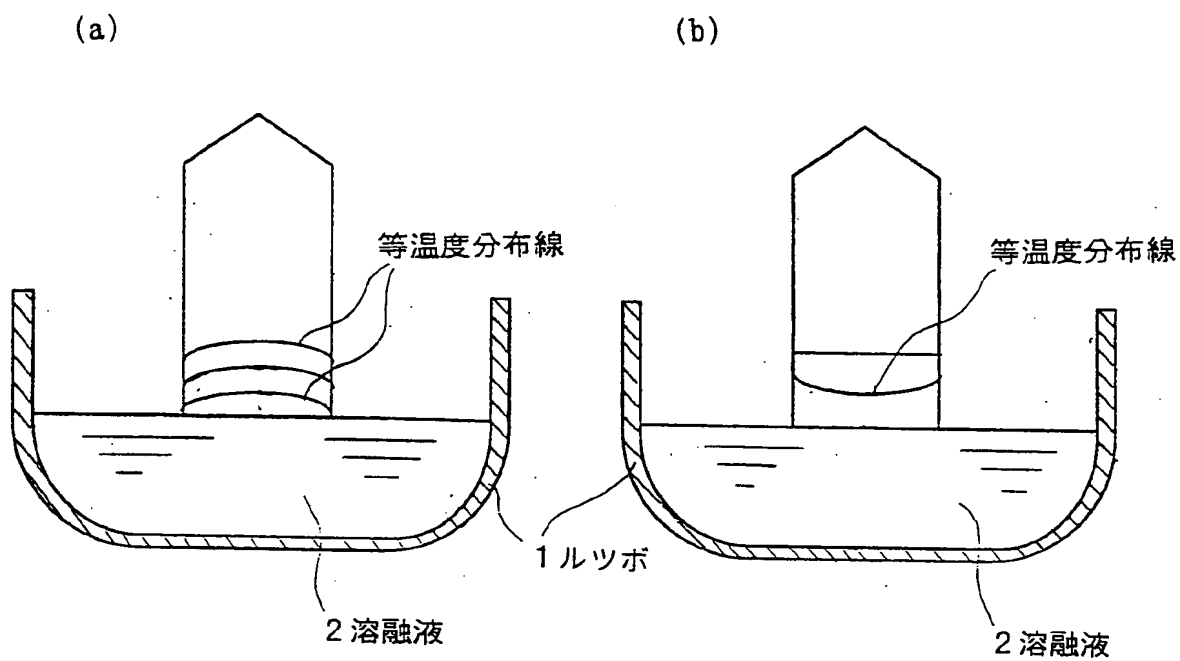
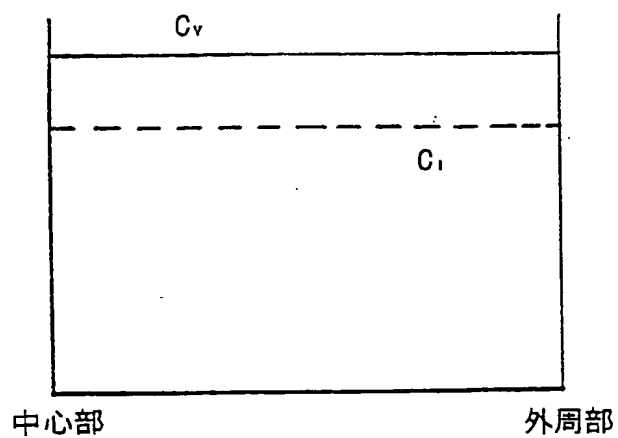
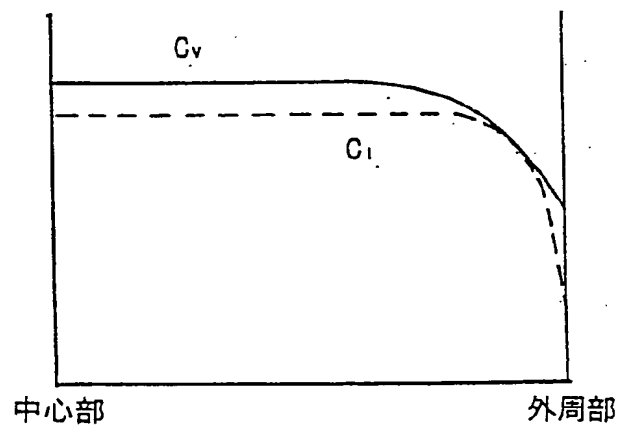


図 17

(a)



(b)



(c)

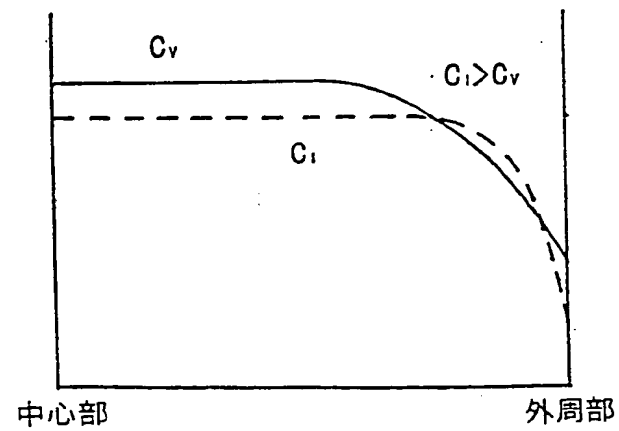


図 18

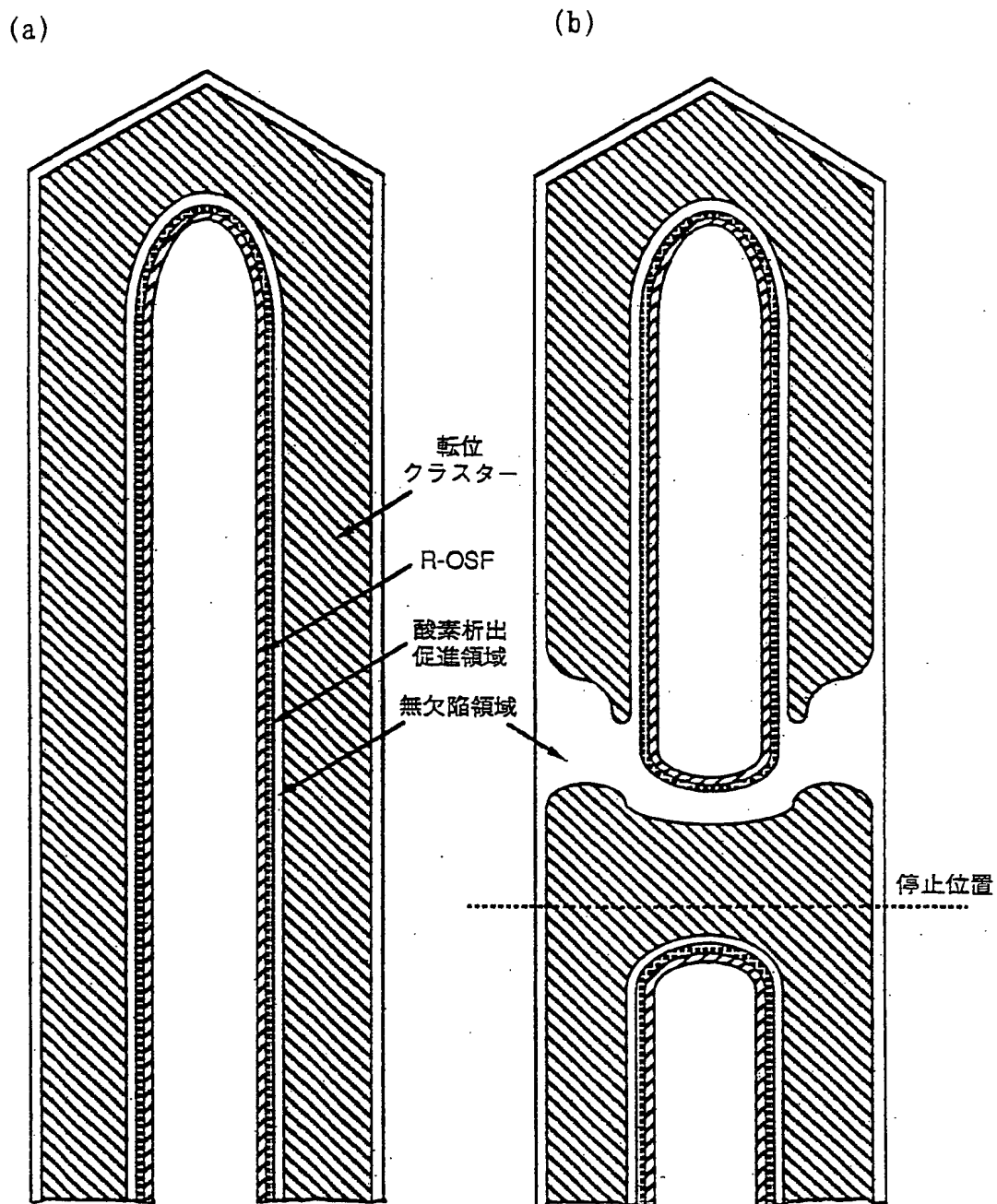


図 19

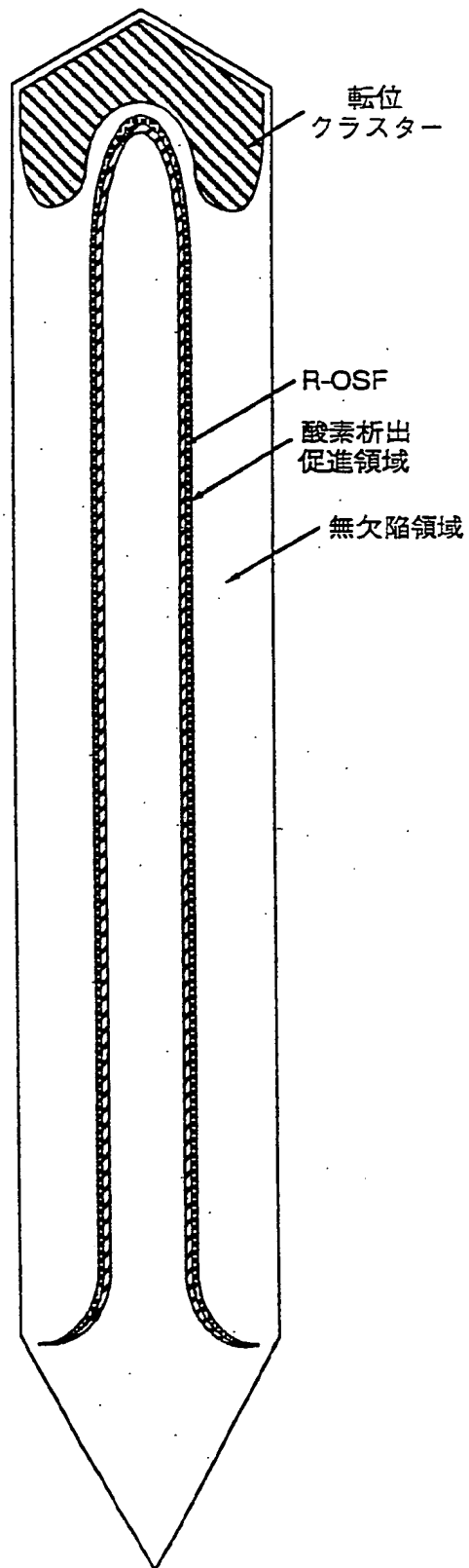


図20

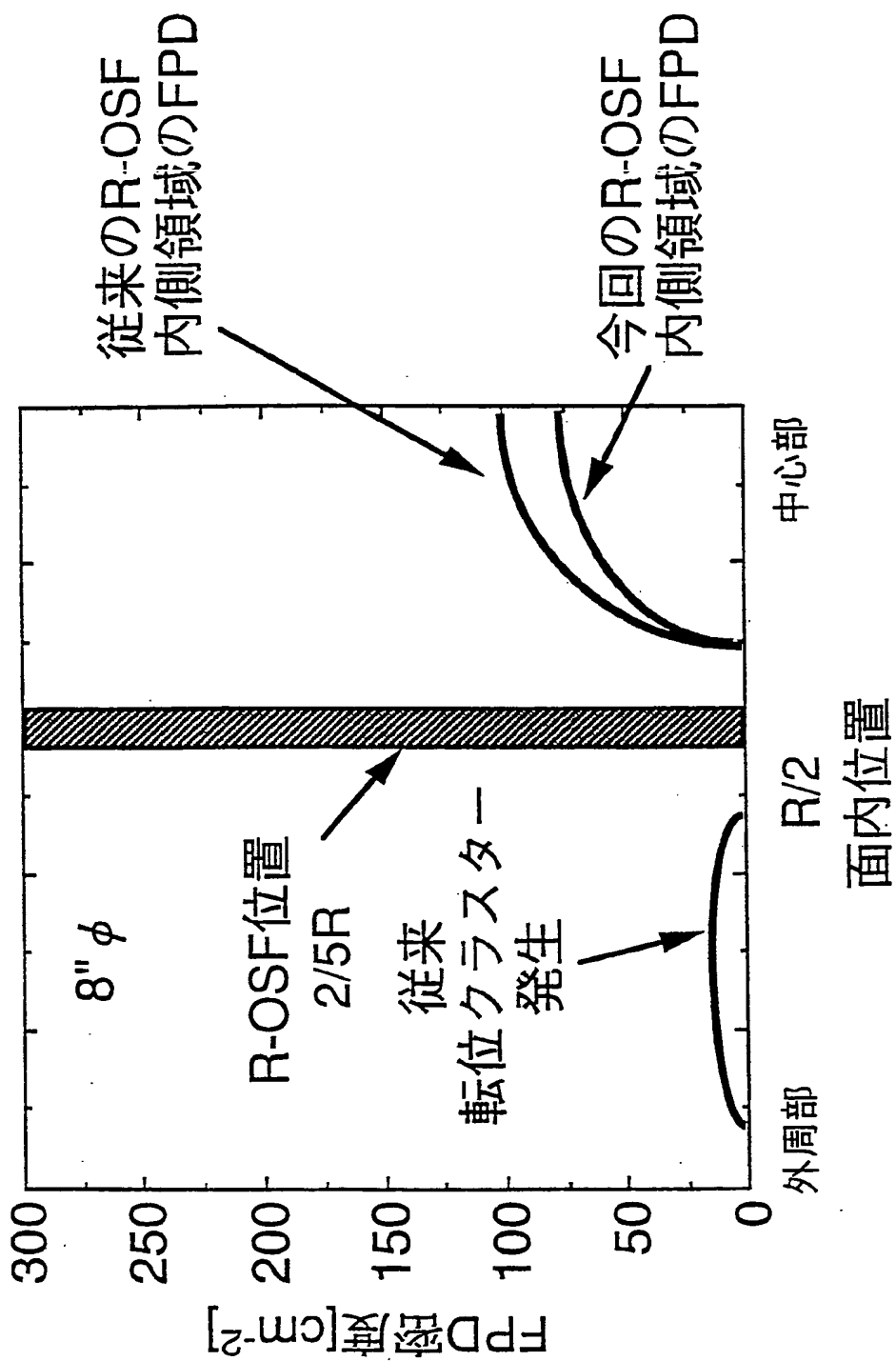


図 2 1

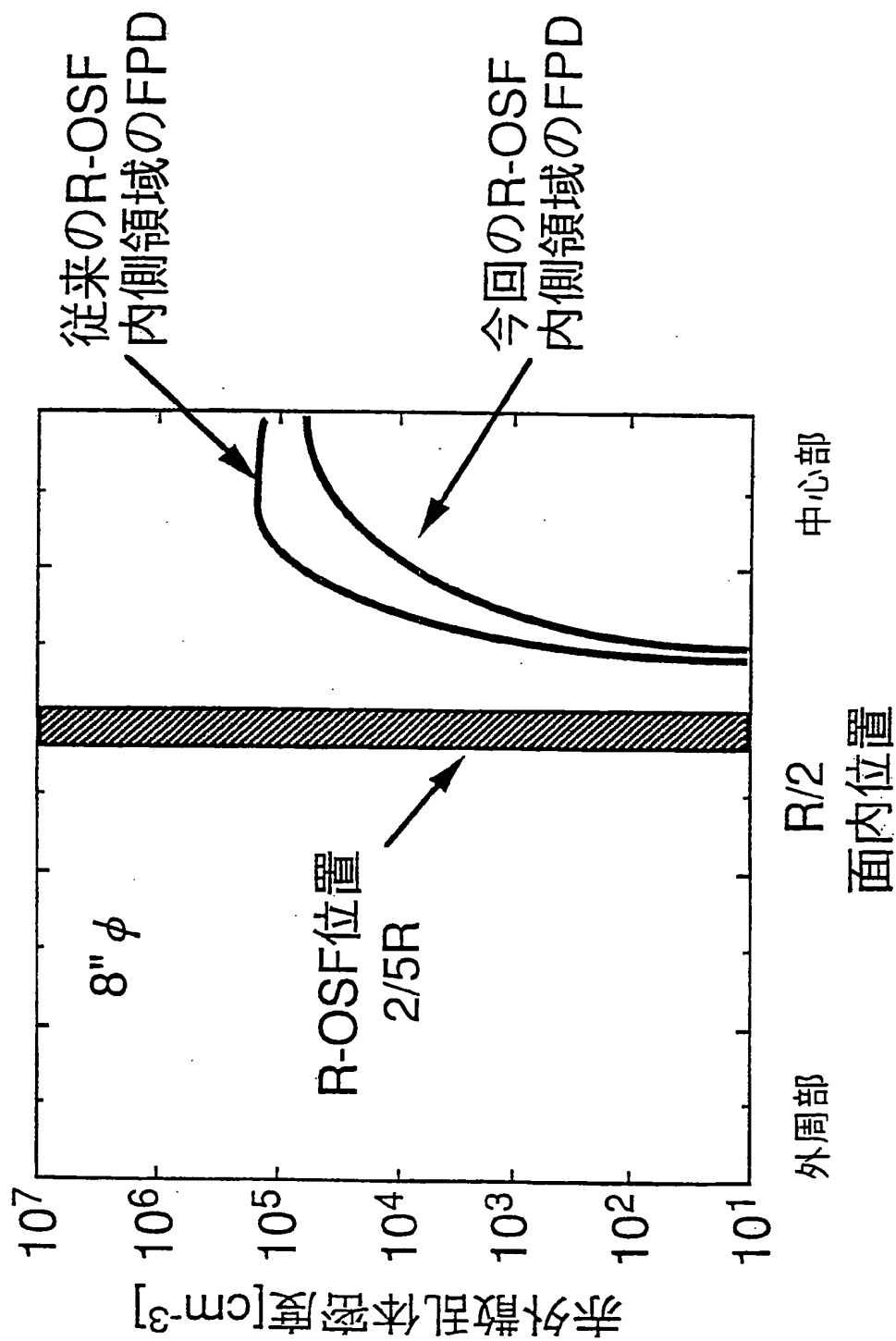


図 2 2

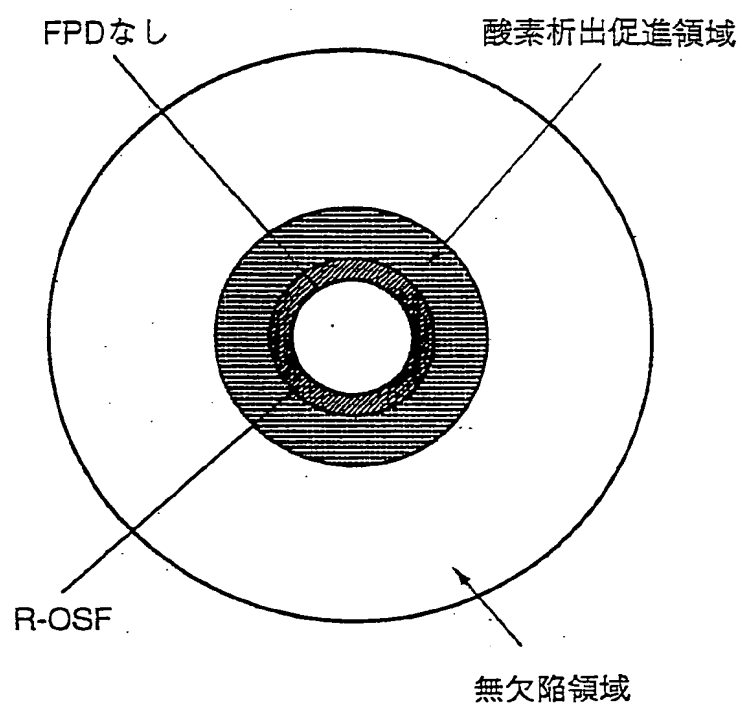




図 2 3

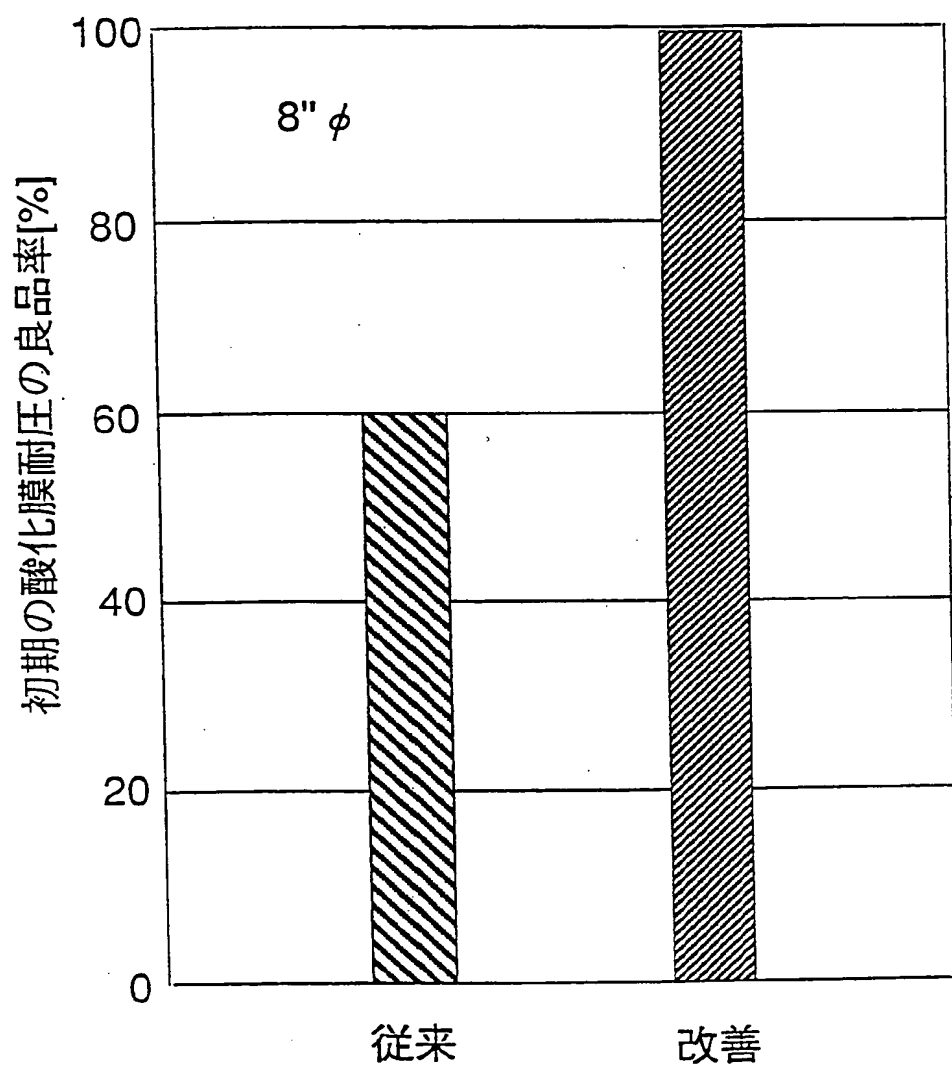


図 2 4

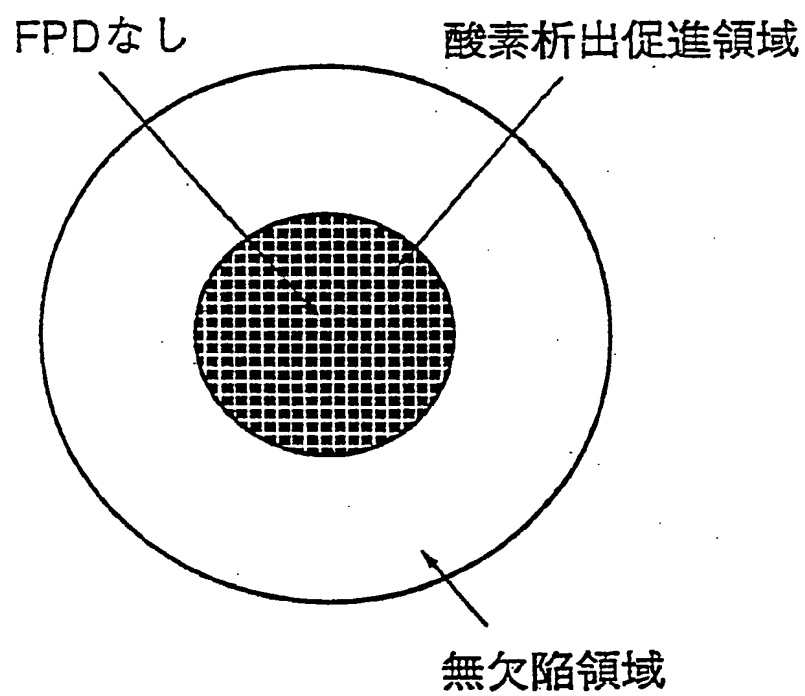


図 25

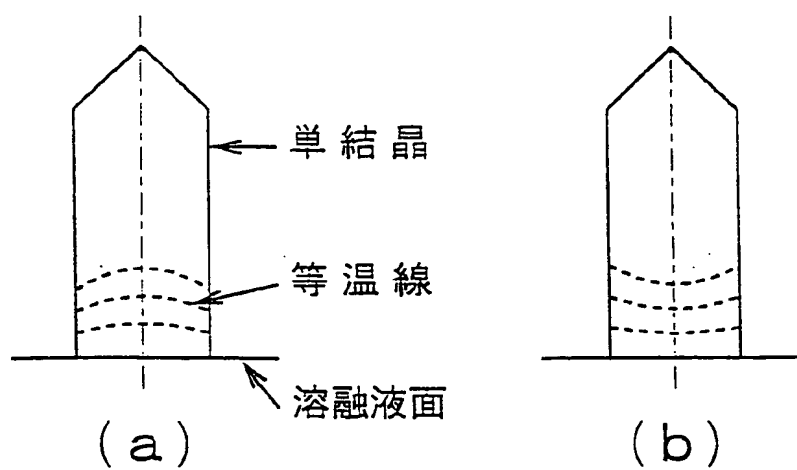


図 26

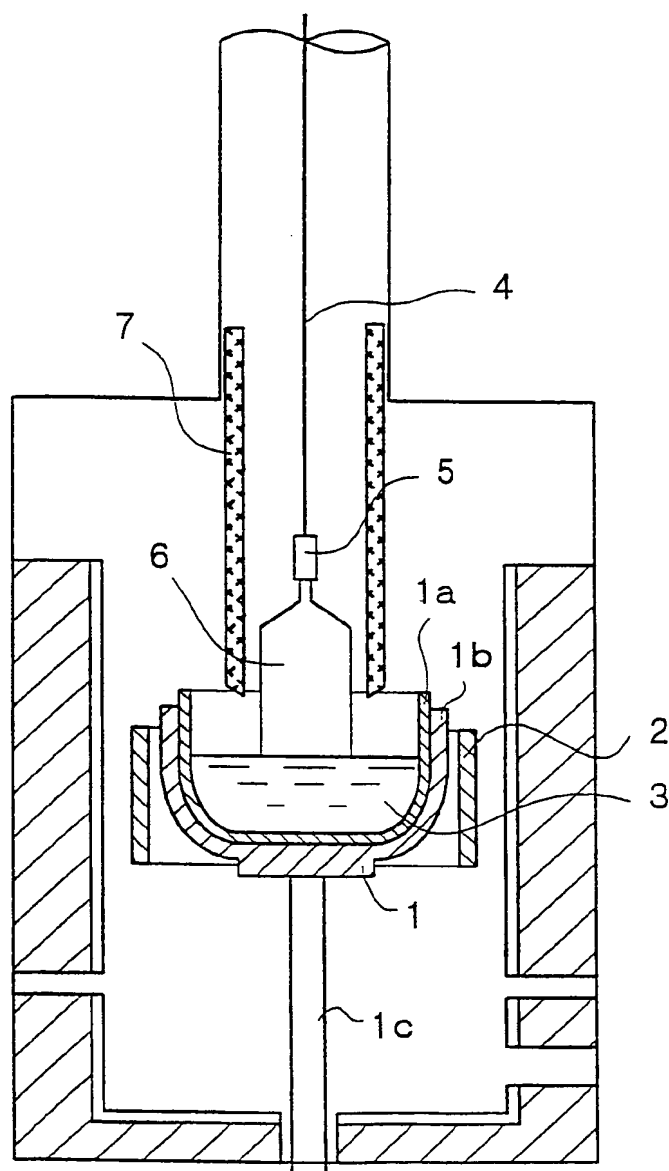


図 27

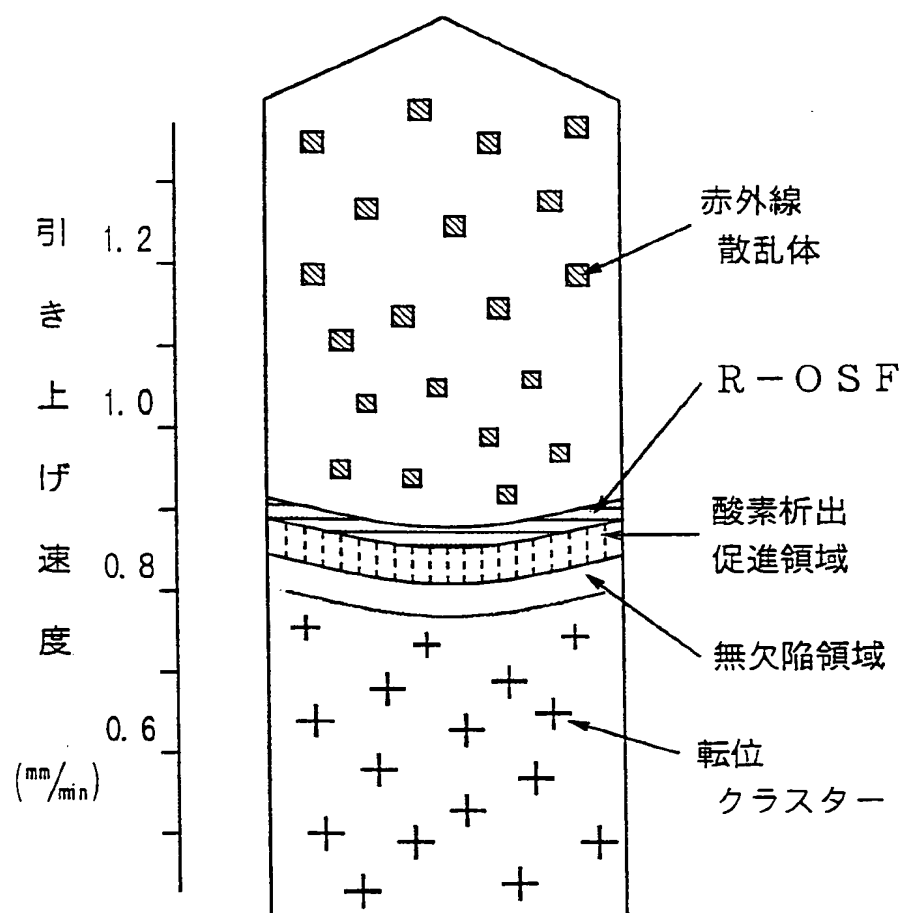


図 28

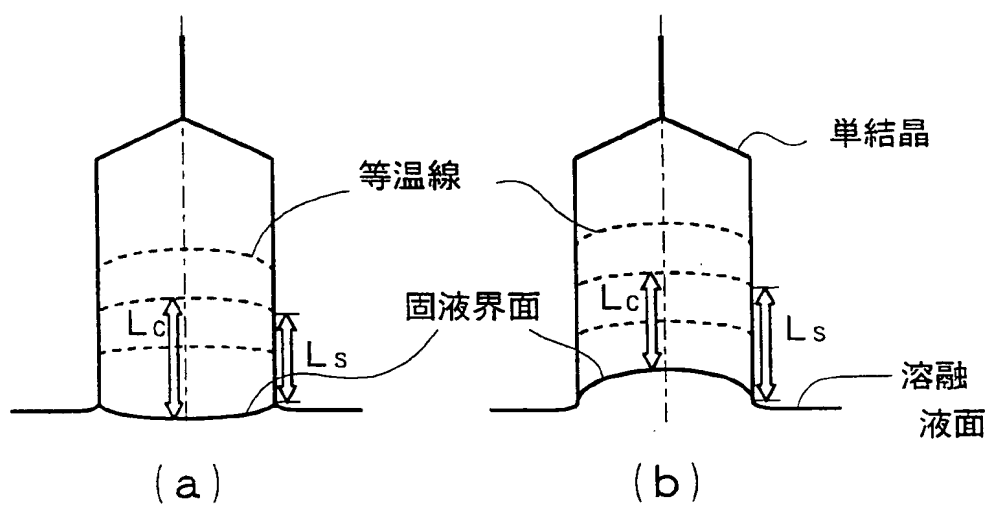


図 2 9

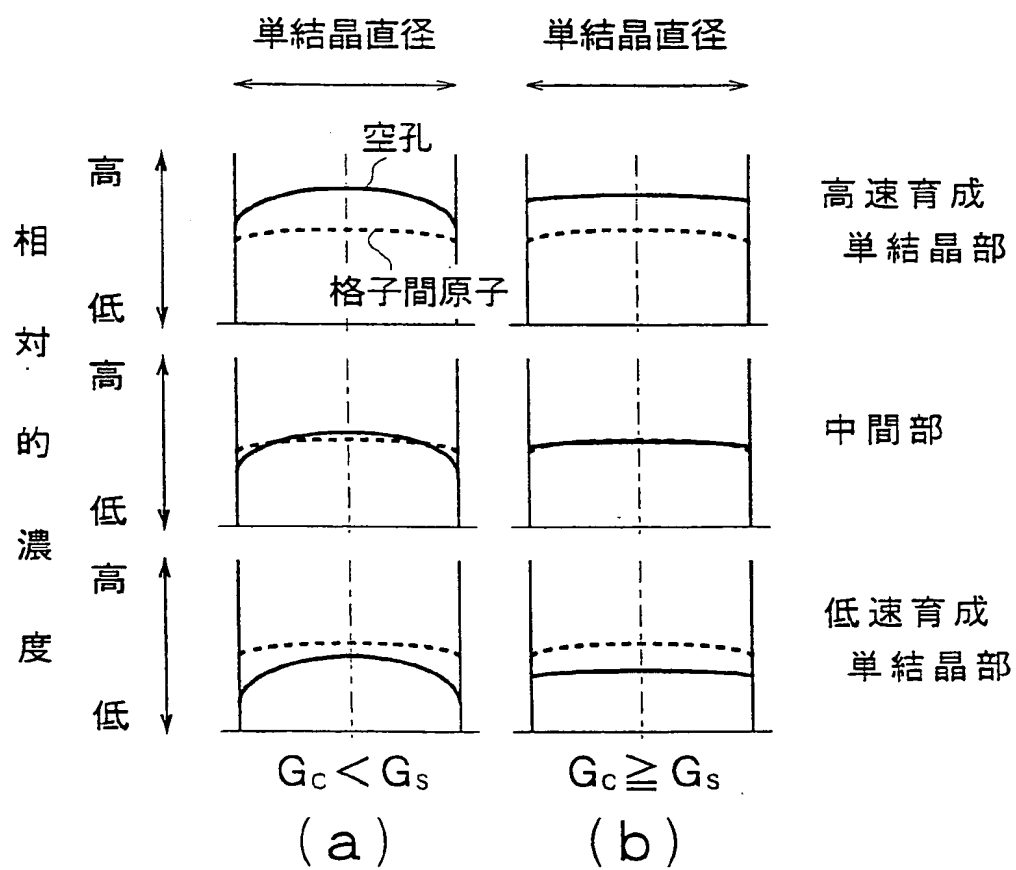
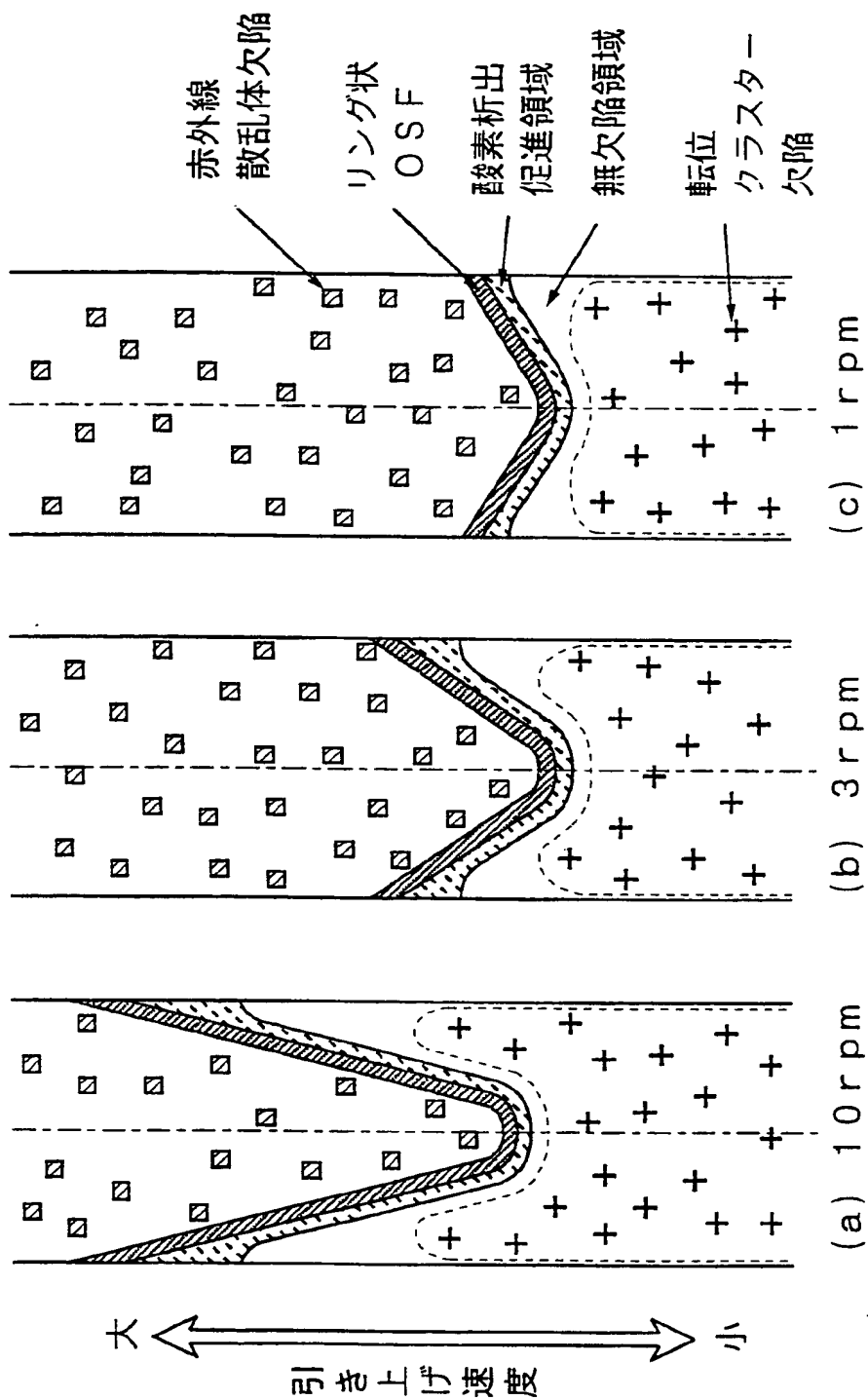


図 30



る っ ぽ 回 転 速 度



図 3 1

試験 番号	育成条件			単結晶調査結果					備考
	結晶 回転 速度 (rpm)	るつぼ 回転 速度 (rpm)	引き上 げ速度 (mm /min)	結晶 位置	リング状 OSF 外径比 (%)	赤外線 散乱体 平均密度 (個/cm <sup>3</sup> )	転位クラ スター 平均密度 (個/cm <sup>3</sup> )	初期酸化 膜耐圧 良品率 (%)	
1	17	0.5	0.44	上	20	0	0	92.4	本発明 例
				中	21	0	0	91.5	
				下	22	0	0	91.9	
2	20	3	0.46	上	26	0	0	90.3	本発明 例
				中	24	0	0	91.1	
				下	25	0	0	90.5	
3	20	0.5	0.41	上	0	0	0	95.3	本発明 例
				中	0	0	0	95.7	
				下	0	0	0	96.3	
4	15	10	0.70	上	52	$4.2 \times 10^4$	$5.5 \times 10^3$	68.3	比較 例
				中	54	$4.9 \times 10^4$	$5.1 \times 10^3$	67.7	
				下	55	$5.1 \times 10^4$	$4.9 \times 10^3$	66.5	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03749

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>6</sup> C30B15/20, C30B29/06, H01L21/322, H01L21/208  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>6</sup> C30B1/00-35/00, H01L21/322, H01L21/208  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-330316, A (Sumitomo Sitix Corp.), 13 December, 1996 (13. 12. 96) (Family: none)	1-20
Y	JP, 8-268794, A (Sumitomo Sitix Corp.), 15 October, 1996 (15. 10. 96) (Family: none)	1-20
Y	JP, 6-056588, A (Kyushu Denshi Kinzoku K.K.), 1 March, 1994 (01. 03. 94) (Family: none)	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 November, 1998 (16. 11. 98)		Date of mailing of the international search report 24 November, 1998 (24. 11. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office  Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.<sup>6</sup> C30B15/20, C30B29/06, H01L21/322, H01L21/208

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.<sup>6</sup> C30B1/00-35/00, H01L21/322, H01L21/208

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-330316, A (住友シチックス株式会社) 13. 12月. 1996 (13. 12. 96) (ファミリーなし)	1-20
Y	J P, 8-268794, A (住友シチックス株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) (ファミリーなし)	1-20
Y	J P, 6-056588, A (九州電子金属株式会社) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94) (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16. 11. 98

国際調査報告の発送日

24.11.98

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 後谷 陽一

4G 8728

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**